

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Originalarbeiten

<i>Aus der Gewerkschaft Elwerath, Erdölwerke Hannover</i>	<i>Aus den Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen</i>
Engelhardt, W. v. und Lübbers, H., Absolute Viskositätsmessungen mit einem Rotationsviskosimeter nach Couette-Hatschek (mit 9 Abb. und 1 Tab.)	Gieseke, H., Das Reibungsgesetz der strukturviskosen Flüssigkeit (mit 2 Abb. und 1 Tab.)
Diskussion	Diskussion
<i>Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover</i>	Jung, H., Über die Konstruktion von Gleitflächen (mit 17 Abb. in 26 Einzeldarstellungen)
Peter, S. und Brandau, H. U., Die Messung stationärer Fließvorgänge an hochkonsistenten Stoffen nach dem Couette-Prinzip (mit 6 Abb. und 4 Tab.)	Diskussion
Diskussion	<i>Aus dem Laboratorium für Polarisations-Mikroskopie, Bremen</i>
<i>Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig</i>	Pfeiffer, Hans H., Untersuchungen zur Fließelastizität und zum Fadenziehvermögen des Protoplasmas (mit 4 Abb.)
Weber, Wolf, Systematische Untersuchung des Fallkugelveskosimeters mit geneigtem Fallrohr (mit 12 Abb. und 6 Tab.)	Diskussion
Diskussion	<i>Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz</i>
	Schurz, Josef, Über einige Eigenschaften der Fließkurve (mit 3 Abb. und 3 Tab.)
	Diskussion

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Saarbrücken

Plötze, E., Rubin, A., Huckert, G. und Kiefer, J., Viskosimetrische Untersuchungen an Silikatsuspensionen als Beitrag zur Theorie der Adsorption an Tonkristalliten (mit 4 Abb.) 62

Diskussion 64

Aus dem Landmaschineninstitut der Universität Göttingen (Direktor Prof. Dr. K. Gallwitz)

v. Eichborn, Johann-Ludwig, Strömungsprobleme bei Aerosolen und Aerosolpartikeln. V (mit 2 Abb. und 2 Tab.) 65

Diskussion 76

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Fritz Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Kanig, Gerhard, Kristallisation von Flüssigkeiten in begrenzt quellbaren Gelen (mit 2 Abb.) 77

Aus dem textilchemischen Laboratorium der Fa. Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld

Rösch, M., Zur Hydratbildung von Polyglykolätherlösungen anomaler Zähigkeit (mit 1 Tab.) 78

Aus dem textilchemischen Laboratorium der Fa. Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld

Rösch, M., Feinstrukturprobleme an monosubstituierten Polyglykoläthern (mit 3 Abb.) 79

Aus dem Laboratorium für medizinische Physik an der Klinik für Z.M.K.-Krankheiten der Universität München (Direktor: Prof. Dr. Dr. J. Heiss, Vorstand der Konservierenden Abteilung: Prof. Dr. Dr. M. Schug-Kösters)

Mach, W. J., Sensibilisierung von Membranelektroden zur Differenzierung von Alkaloiden 81

Aus dem Fritz-Hubner-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

Ueberreiter, Kurt, Hohlweg, Elmah und Orthmann, Hans-Joachim, Anomale Volumendilatation im Aufschmelzbereich von Polyäthylenterephthalat (mit 3 Abb.) 82

Tagungsberichte

v. Eichborn, Joh. Ludw. (z. Zt. Essen/Ruhr), Vierte Schwebstofftechnische Arbeitstagung in Mainz am 29. und 30. September 1955. 84

Buchbesprechungen 88

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 92

Referate 93



Wo fehlt eine?

Wir liefern alle Marken gegen bequeme Monatsraten, Anzahlung schon ab 4,- Postkarte genügt und Sie erhalten kostenlos unseren großen Schreibmaschinen-Ratgeber Nr. 339 K

NÖTHEL+CO. Göttingen

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift** in Ganzleinen mit Präge für die Bände 142 und 143 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift

Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89-95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2-3)

Kolloid-Beihefte

Bände 7, 51-54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Darmstadt · Holzhofallee 35

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Verlages **Dr. Dietrich Steinkopff**, Darmstadt, bei.
Wir bitten unsere Leser um Beachtung!

Aus der Gewerkschaft Elwerath, Erdölwerke Hannover

Absolute Viskositätsmessungen mit einem Rotationsviskosimeter nach Couette-Hatschek*)

Von W. v. Engelhardt und H. Lübben

Mit 9 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 2. Dezember 1955)

1. Apparatur

Die Abb. 1 bietet einen Schnitt durch das Rotationsviskosimeter, die Abb. 2 eine schematische Ansicht der ganzen Anordnung.

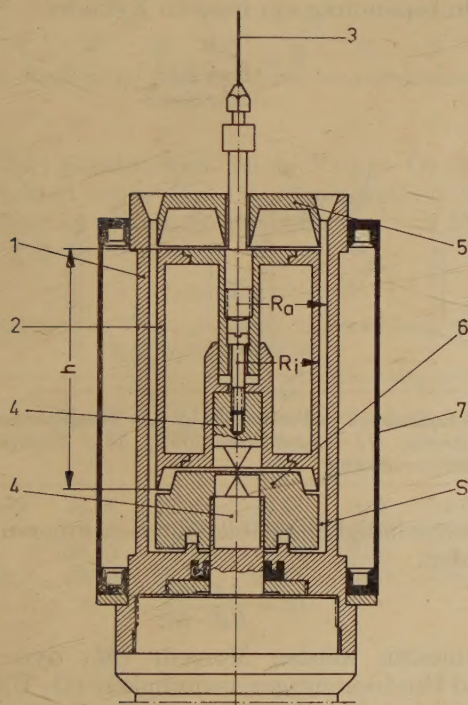


Abb. 1. Rotationsviskosimeter: 1 = äußerer Zylinder, S = Meßspalt, 2 = innerer Zylinder, 3 = Torsionsdraht, 4 = Zentriermagnete, 5 = oberer Schutzring, 6 = unterer Schutzring, 7 = Temperiermantel

Der äußere Zylinder (1) wird durch einen Antrieb in gleichförmige Rotation versetzt. Die im Spalt S befindliche Flüssigkeit überträgt ein Drehmoment auf den inneren Zylinder (2), der frei an einem Draht (3) aufgehängt ist. Das übertragene Moment wird durch die Torsion dieses Drahtes gemessen. Die zentrische Lage des frei hängenden inneren Zylinders wird durch eine

reibungsfreie „magnetische Lagerung“ gewährleistet: Zwei gegenpolige, kegelförmig ausgebildete Magnete (4) sind senkrecht übereinander im inneren Zylinder und in der Zentrierachse des Apparats angeordnet. Ist der Abstand zwischen den beiden Kegelspitzen gering, so wird der innere Zylinder durch das Magnetfeld gut in zentrischer Lage gehalten. Um die Endeffekte an den Enden des inneren Zylinders auszuschalten, sind, wie schon von Couette (1) angegeben, ein oberer (5) und ein unterer (6) Schutzring angebracht. Beide haben genau den gleichen Durchmesser wie der innere Zylinder, stehen aber fest. Ein Eindringen der Meßflüssigkeit zwischen Meßzylinder und Schutzringe wird weitgehend dadurch verhindert, daß Luftblasen in entsprechende Hohlräume des oberen Schutzringes und des unteren Endes des Meßzylinders eingefangen werden.

Die Apparatur wurde aus Stahl hergestellt. Alle mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in Berührung kommenden Teile wurden mit einer Hartchromschicht überzogen.

Der äußere Zylinder (1) ist von einem feststehenden Temperiermantel (7) umgeben, dessen Einlauf (E) und Auslauf (A) mit einem Thermostaten verbunden sind, so daß die Temperatur während der Messung kontrolliert werden kann. Die Temperatur wird mit zwei bei E und A angebrachten Thermometern gemessen.

Der Antrieb des äußeren Zylinders erfolgt durch einen Asynchronmotor (11), der mit einem stufenlos regelbaren Getriebe (10) starr verbunden ist. Über eine Vorgelegewelle (9) wird ein Zweigangzahnradgetriebe (8) betätigt, das den Zylinder (1) in Drehung versetzt. Durch die genannten Übersetzungselemente ist es möglich, die Drehzahl des äußeren Zylinders stufenlos zwischen 15 und 600 U/min zu variieren. Für besondere Versuche bei sehr kleinen Drehzahlen wurde ein Friktionsgetriebe benutzt, mit dem Drehzahlen bis zu 3,2 U/min realisiert werden konnten.

Die Drehzahlmessung erfolgt durch eingebaute Fliehpendeltachometer (13), deren Skala durch Messung der für eine bestimmte Anzahl von Umdrehungen des äußeren Zylinders erforderlichen Zeit geeicht wurde.

Die Größe des durch die Flüssigkeit übertragenen Drehmoments M wird aus der Verdrehung des Torsionsdrahtes bestimmt. Für die mitgeteilten Versuche wurden zunächst Stahldrähte und für besonders langdauernde Messungen Drähte aus der Goldlegierung „Deguflex“ verwendet, die von elastischen Nachwirkungen besonders frei ist. Es wurde in allen Fällen darauf geachtet, daß die Verdrehungen so klein waren, daß das Hookesche Gesetz noch Gültigkeit hat und keine Nachwirkungen auftraten. Der Torsionsdraht ist an seinem oberen Ende in einer Zentriervorrichtung eingeklemmt, am unteren Ende trägt er einen kleinen

*) Vortrag, gehalten auf der wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung in Bad Oeynhausen am 20. 10. 1955.

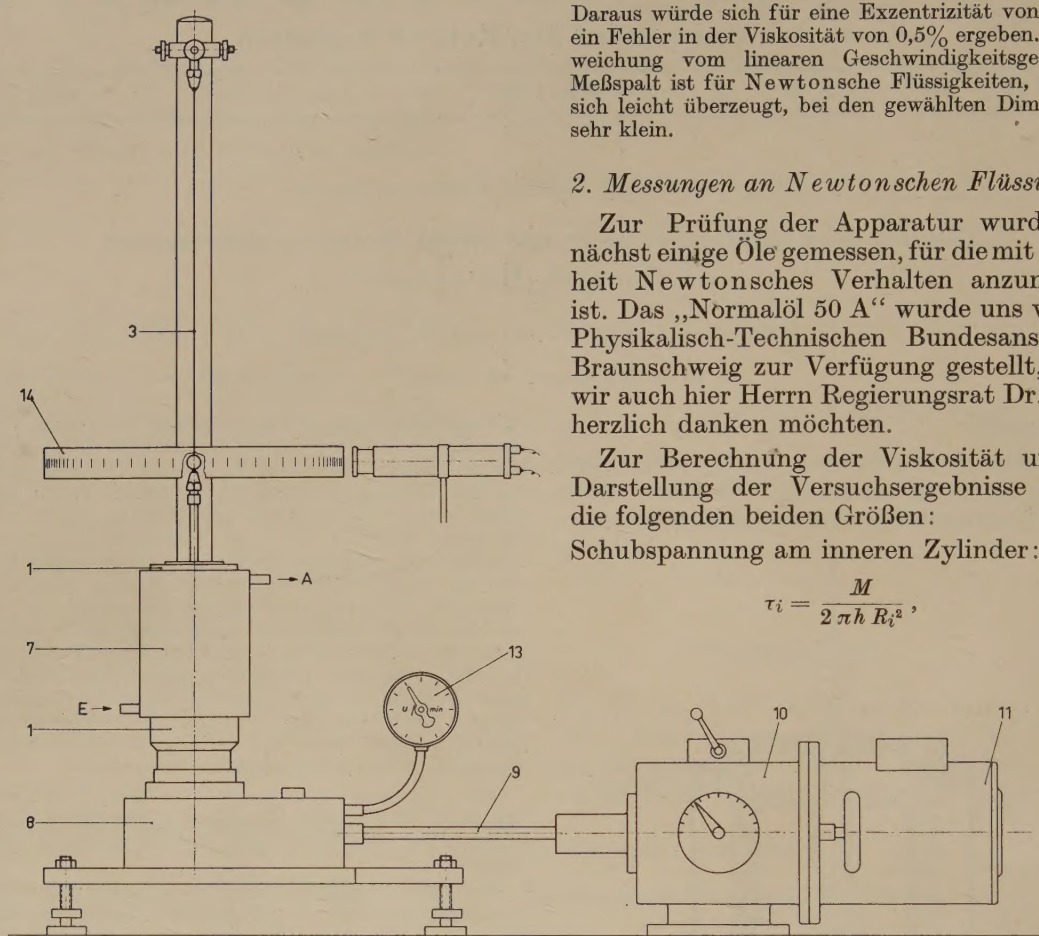


Abb. 2. Anordnung der Meßapparatur: 1 = äußerer Viskosimeterzylinder, 3 = Torsionsdraht, 7 = Temperiermantel, 8 = Zweigangszahnradgetriebe, 9 = Vorgelegewelle, 10 = Getriebe, 11 = Asynchronmotor, 13 = Fliehpendeltachometer, 14 = Ablesevorrichtung

Spiegel. Auf ihn fällt das Licht einer Fadenlampe. Der reflektierte Strahl zeigt auf der kreisförmigen Skala (14) den doppelten Verdrehwinkel φ des Torsionsdrahtes an.

Die Berechnung des Drehmoments erfolgt nach der Gleichung

$$M = D \cdot \varphi. \quad [1]$$

Das Direktionsmoment D des Drahtes wurde aus der Dauer von Drehschwingungen mit dem inneren Zylinder allein und mit dem inneren Zylinder, vermehrt um einen Zusatzkörper von bekanntem Trägheitsmoment, in der üblichen Weise bestimmt.

Die Abmessungen von innerem und äußerem Zylinder sind so gehalten, daß bei bequemer Handhabung die durch eine Exzentrizität der Achsen der beiden Zylinder bedingten Fehler klein und das Geschwindigkeitsgefälle im Spalt möglichst linear ist.

Der beschriebene Apparat hat die folgenden Dimensionen:

Radius des äußeren Zylinders: $R_a = 3,303 \pm 0,001$ cm
 Radius des inneren Zylinders: $R_i = 2,992 \pm 0,001$ cm
 Höhe des inneren Zylinders: $h = 9,003 \pm 0,001$ cm

Nach Couette (1) gilt für den Einfluß der Exzentrizität e auf den Fehler $\Delta\eta$ der Viskosität η :

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{e^2}{2(R_a - R_i)^2}. \quad [2]$$

Daraus würde sich für eine Exzentrizität von 0,3 mm ein Fehler in der Viskosität von 0,5% ergeben. Die Abweichung vom linearen Geschwindigkeitsgefälle im Meßspalt ist für Newtonsche Flüssigkeiten, wie man sich leicht überzeugt, bei den gewählten Dimensionen sehr klein.

2. Messungen an Newtonschen Flüssigkeiten

Zur Prüfung der Apparatur wurden zunächst einige Öle gemessen, für die mit Sicherheit Newtonsches Verhalten anzunehmen ist. Das „Normalöl 50 A“ wurde uns von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier Herrn Regierungsrat Dr. Fritz herzlich danken möchten.

Zur Berechnung der Viskosität und zur Darstellung der Versuchsergebnisse dienen die folgenden beiden Größen:

Schubspannung am inneren Zylinder:

$$\tau_i = \frac{M}{2\pi h R_i^2}, \quad [3]$$

Geschwindigkeitsgefälle für den inneren Zylinder:

$$D_i = \frac{2\Omega R_a^2}{R_a^2 - R_i^2}. \quad [4]$$

Gemessen werden Moment (M ; dyn · cm) und Umdrehungsgeschwindigkeit (Ω ; U/sec): aus den bekannten Apparatedimensionen ergeben sich τ_i in dyn cm⁻² und D_i in sec⁻¹. Die Viskosität errechnet sich für Newtonsche Flüssigkeit nach

$$\eta = \frac{\tau_i}{D_i}. \quad [5]$$

In den Abb. 3 und 4 sind die Ergebnisse der Messung eines Spindelöls bei verschiedenen Temperaturen und des „Normalöls 50 A“ bei 23,20° dargestellt. Durch die Meßpunkte lassen sich recht gut Gerade legen, die durch den Koordinatenursprung gehen. Ihre Neigungen ergeben mittlere Viskositäten, die in der Tab. 1 zusammen mit Messungen in geeichten

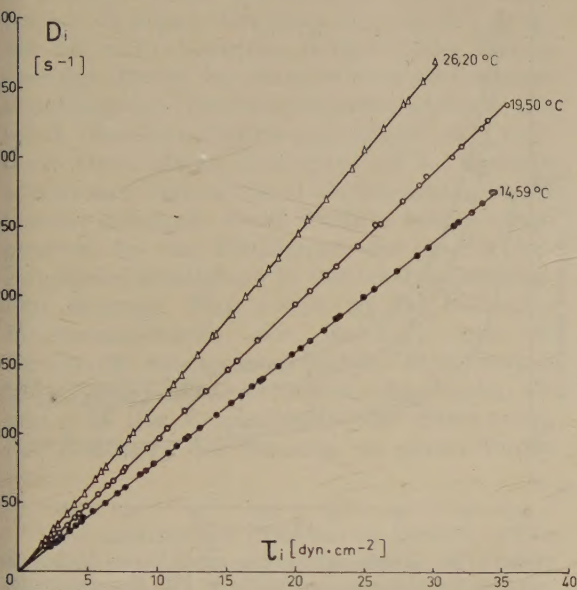


Abb. 3. Fließkurven eines Spindelöls bei verschiedenen Temperaturen

Kapillarviskosimetern nach Vogel-Ossag verzeichnet sind. Die Übereinstimmung ist mit einer mittleren Abweichung von $\pm 0,5\%$ recht gut.

Tabelle 1					
Viskositäten von Ölen, gemessen im Rotations- und Kapillarviskosimeter					
Öl	Temp. (° C)	Vogel-Ossag (cP)	Rotationsviskosimeter (cP)	Abweichung (cP)	Abweichung (%)
Spindelöl	14,59	12,55	12,47	0,08	—0,63
„	19,50	10,33	10,29	0,04	—0,39
„	26,20	8,065	8,105	0,04	+0,50
Öl 50 A	23,20	63,10	63,45	0,35	+0,55

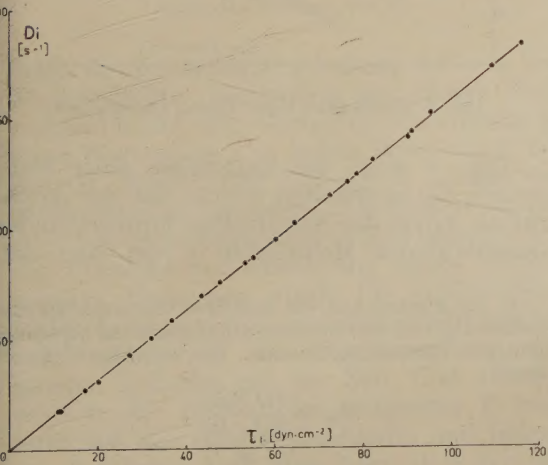


Abb. 4. Fließkurve des Normalöls 50 A bei 23,20° C

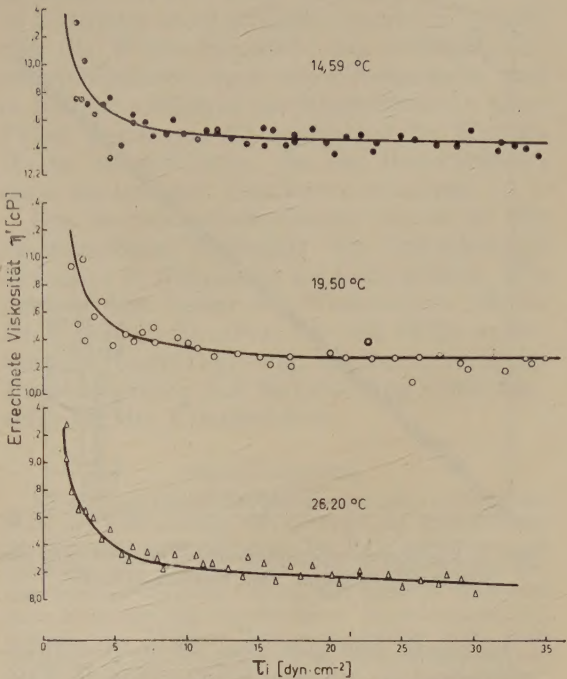


Abb. 5. Messungen an Spindelöl (vgl. Fig. 3). Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von der am inneren Zylinder wirkenden Schubspannung

Andere Ergebnisse erhält man, wenn man nicht graphisch interpoliert, sondern die Viskositäten für jeden Meßpunkt besonders berechnet. Die als Quotient von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle gemäß Gleichung [5] berechneten scheinbaren Viskositäten zeigen dann einen Gang, so daß bei kleinen Rotationsgeschwindigkeiten zu hohe Viskositäten gefunden werden. Diese Tatsache ist in der Abb. 5 für die Messungen am Spindelöl dargestellt. Das sicherlich Newtonsche Öl verhält sich im Rotationsviskosimeter so, als ob eine kleine Fließgrenze vorhanden sei. Der Effekt scheint sich mit steigender Viskosität zu kleineren Schubspannungen hin zu verschieben.

Eine gründliche Prüfung ergab, daß diese Erscheinung auf Endeffekte zurückzuführen ist, die durch die Schutzringe nicht vollkommen aufgehoben werden. Dies erläutern die Abb. 6 und 7. Es wurde die Viskosität des Spindelöls bei verschiedenen eingestellten Abständen zwischen innerem Meßzylinder einerseits und unterem und oberem Schutzring andererseits gemessen. Dabei zeigt sich, daß die Fließkurven je nach der Größe dieses Abstandes parallel zueinander verschoben sind, und daß der störende Effekt mit abnehmendem Spalt zwischen Meßzylinder und Schutzringen abnimmt.

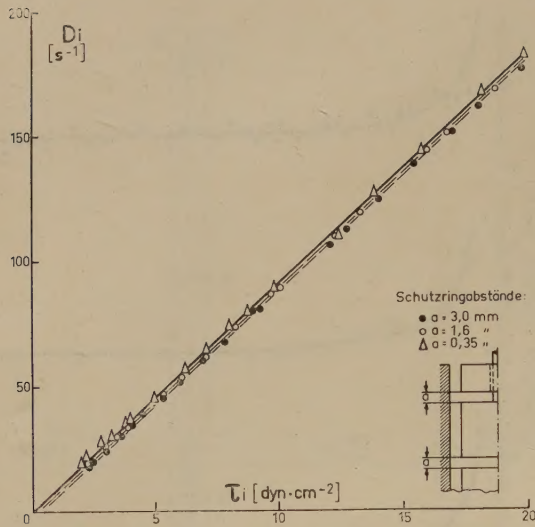


Abb. 6. Fließkurven von Spindelöl bei unterschiedlichen Schutzringabständen vom inneren Zylinder

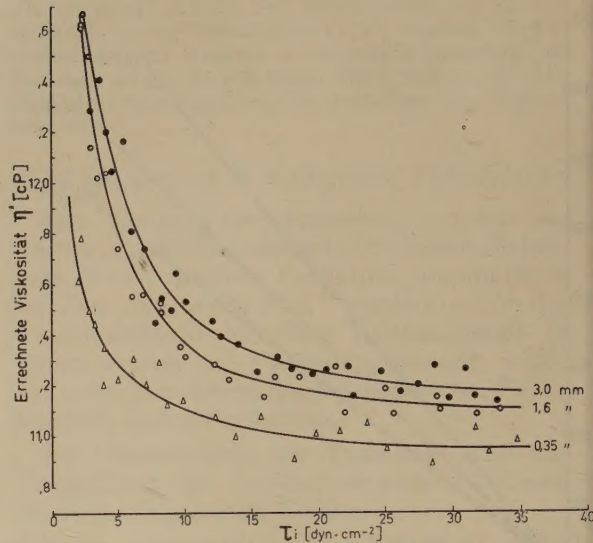


Abb. 7. Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von der Schubspannung für die in Fig. 6 angegebenen Meßergebnisse

Es ergibt sich also, daß die in Rotationsviskosimetern üblichen Schutzringe die Endeffekte nicht ganz zu verhindern vermögen. Man muß damit rechnen, bei kleinen Schubspannungen mit solchen Instrumenten etwas zu hohe Viskositäten zu erhalten. Der Fehler dürfte um so kleiner sein, je höher die Viskosität des Mediums ist.

3. Messungen an Ton-Wassersuspensionen

Das Instrument war in erster Linie konstruiert worden, um das Fließverhalten von Ton-Wassersuspensionen zu messen. Bei der Untersuchung sehr reiner, durch Dialyse von freien Salzen befreiter Bentonitsuspensionen ergab sich jedoch, daß die Oberflächen des Instruments trotz mehrfacher, sorgfältiger Verchromung immer noch so viel Metallionen abgaben, daß eine langsame Flockung der Suspension eintrat, die bei genauen Viskositätsmessungen, die sich über mehrere Stunden erstrecken müssen, so störend in Erscheinung trat, daß die Feststellung einer Fließkurve unmöglich war. Versuche, die Metalloberfläche durch Lacküberzüge zu schützen, führten nicht zum Ziel. Für die Untersuchung reiner Tonsuspensionen dürften metallische Viskosimeter überhaupt ungeeignet sein. Allenfalls kämen Edelmetalle als Material in Frage. Besonders starke Flockung beobachtet man in Gefäßen aus Messing. Wir versuchen aus diesen Gründen zur Zeit, das hier beschriebene Viskosimeter in Glas auszuführen.

Fügt man den reinen Bentonitsuspensionen etwas Salz und Carboxymethylzellulose

als Schutzkolloid zu, so ergeben sich Systeme, die sich längere Zeit im Viskosimeter halten lassen, ohne daß eine störende Flockung eintritt. Einige Messungen an einer solchen Suspension, die 3,4 g Bentonit, 0,6 g NaCl und 0,5 g Tylose in 100 ccm enthielt, seien zum Schluß noch mitgeteilt.

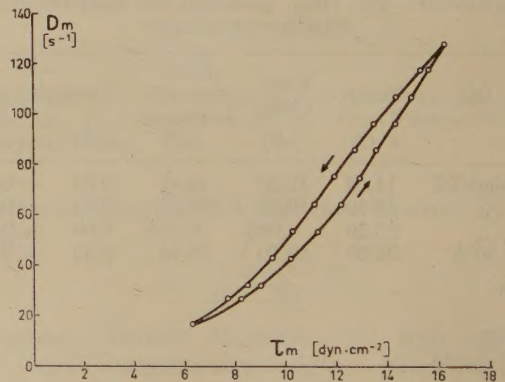


Abb. 8. Fließkurve einer Bentonitsuspension

Abb. 8 zeigt die Ergebnisse einer Meßserie¹⁾, die so erhalten wurde, daß der Apparat an jedem der unmittelbar hintereinander durchlaufenen Meßpunkte 1 min lang lief.

¹⁾ Es wurden hier ein mittleres Geschwindigkeitsgefälle D_m und eine mittlere Schubspannung berechnet und zur Darstellung benutzt, die wie folgt definiert sind:

$$D_m = \frac{2\Omega R_i R_a}{R_a^2 - R_i^2}$$

$$\tau_m = \frac{M}{2\pi h R_i R_a}$$

Begonnen wurde bei kleinen Geschwindigkeiten. Es ergab sich dann die untere Kurve, die bis zum höchsten dargestellten Punkt verfolgt wurde. Bei dann wieder stufenweise abnehmenden Geschwindigkeiten stellten sich nicht dieselben Schubspannungen ein, sondern stets etwas niedrigere (d. h. kleinere scheinbare Viskositäten) als bei ansteigender Geschwindigkeit. Diese Punkte bilden einen zweiten Ast der Fließkurve, der bei der Anfangsgeschwindigkeit in den zuerst gemessenen mündet. Man erhält so die bekannte Hysteresisschleife, wie sie z. B. von H. Green (2) beschrieben wurde. Ihre Gestalt hängt von vielen Versuchsbedingungen ab, wie z. B. der Vorgeschichte der Suspension, der Zeitdauer der Messung an einem Punkt usw.

Eine eindeutige Fließkurve könnte erhalten werden, wenn es gelingt, durch sehr lange Beanspruchung der Suspension bei einer konstanten Rotationsgeschwindigkeit schließlich

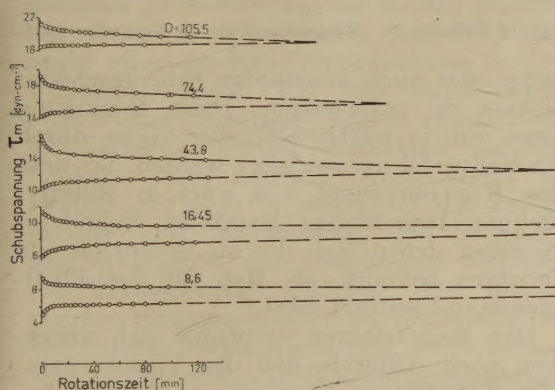


Abb. 9. Messungen an einer Bentonitsuspension. Abhängigkeit der Schubspannung von der Dauer der Rotationszeit bei verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen (die oberen Kurven entsprechen steigenden, die unteren fallenden Werten von D)

einen Endzustand zu erhalten, der von der Vorgeschichte unabhängig ist. Dieser Endzustand sollte eine eindeutige Zuordnung je eines Wertes von τ zu jedem Wert von D bedeuten, unabhängig davon, ob vorher bei größerem oder kleinerem D gemessen wurde. Abb. 9 zeigt die Ergebnisse einiger langdauernder Versuche zur Erreichung dieses Endzustandes. Gemessen wurde für verschiedene Umdrehungszahlen (Geschwindigkeitsgefälle) die Veränderung der Schubspannung am inneren Zylinder mit der Zeit, und dies jeweils in der Reihenfolge steigender D (unterer Ast der Hysteresisschleife) und fallender D (oberer Ast). Man sieht, daß sich die

Hysteresisschleife auch bei langen Zeiten bis zu 2 Stunden nicht schließt; immerhin nähern sich die Werte besonders bei größeren Geschwindigkeiten doch schon recht nahe, und es besteht vielleicht die Möglichkeit, in allen Fällen durch eine Extrapolation der Kurven Werte zu gewinnen, die die Konstruktion einer eindeutigen Fließkurve erlauben.

Das Rotationsviskosimeter wurde in der mechanischen Werkstatt der Gewerkschaft Elwerath in Nienhagen bei Celle gebaut. Wir danken dem Leiter der Werkstätten, Herrn Dipl.-Ing. G. Sander, für alle Hilfe, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. W. Becker für die Durcharbeitung und Entwicklung vieler Einzelheiten der Konstruktion.

Zusammenfassung

Es wird ein Rotationsviskosimeter aus verchromtem Stahl mit feststehenden Schutzringen zur Ausschaltung der Endeffekte beschrieben. Die Absolutbestimmung der Viskosität Newtonscher Flüssigkeiten ist mit diesem Apparat mit guter Genauigkeit möglich, wenn man über Meßwerte bei verschiedenen Umdrehungszahlen mittelt. Bei kleinen Umdrehungszahlen mißt man scheinbar zu hohe Viskositäten, da die Endeffekte durch die Schutzringe nicht vollständig eliminiert werden. Einige Messungen an Tonwassersystemen werden mitgeteilt. Ungeschützte Tonwassersuspensionen können in metallischen Viskosimetern nicht gemessen werden, da sie durch Metallionen geflockt werden.

Schrifttum

- 1) Couette, M., Ann. Chim. Physique (7) **21**, 433 (1890).
- 2) Green, H., *Industrial Rheology and Rheological Structures* (London und New York 1949).

Diskussion

Berghaus (Aachen): Wir stellten fest, daß bei Messungen am Couette-Hatscheck-Viskosimeter bei Einschluß einer Luftschicht zwischen Meßzylinder und Stabilisierungszyylinder Momente auftreten, die in den Lagern auftretenden Reibungsmomente im hohen Maße übersteigen, so daß einerseits die Null-Lage des Lichtzeigers nicht reproduzierbar bleibt, andererseits eine Art Hysterese vorgetäuscht wird (Meniskuswiderstand).

J. L. von Eichborn (Karlsruhe): Zur Bemerkung Berghaus (Aachen): Bei statischer Eichung zur Bestimmung des Drehmomentes ist im Fall von Meniskusbildung im Spalt jedenfalls mit Krafteinflüssen infolge des „Kapillardruckes“ (Drucksprung an gekrümmten Flüssigkeitsgrenzflächen) zu rechnen, unabhängig davon, ob Benetzungshysterese eintritt.

H. Umstätter (Berlin): Zur Frage, ob man durch vorübergehende Erhöhung des Geschwindigkeitsgefälles die Fließkurve schneller stationär bekommen kann, möchte ich noch die Versuche von Rossi zitieren, der diese Experimente auch schon durchgeführt hat und zu ähnlichen Ergebnissen kam wie Herr von Engelhardt. Aus diesem geht hervor, daß man das wohl tun kann, doch muß man dann berücksichtigen, daß diese vorübergehende Geschwindigkeitsgefälleänderung eine Ver-

änderung der Vorgeschichte der Verformung bedeutet, die nur dann eine Vereinfachung bringt, wenn sie auch reproduzierbar durchgeführt wird; sie bedeutet dann aber meist keine Vereinfachung, weil die Relaxationsdauer von dieser Vorgeschichte abhängt. Ich würde also meinen, man kann das tun, sollte es aber nicht tun.

S. Peter (Hannover): Die Störeffekte an den Zylinderrändern sind sehr wahrscheinlich größtenteils auf Wirbelbildung an den scharfen Kanten des Zylinderendes zurückzuführen, wie aus der Zunahme des Absolutwertes des Störeffektes mit der Schergeschwindigkeit im Meßspalt sowie aus der Abnahme der Größe des Störeffektes mit wachsender Viskosität hervorgeht.

W. Meskat (Leverkusen): Der Vortrag von Herrn von Engelhardt zeigt uns, mit welcher Sorgfalt die Viskositätsmessungen an Tonsuspensionen durchgeführt werden müssen und daß die im Handel befindlichen

Geräte, insbesondere auch das Ultraviskoson, nicht dafür geeignet sind. Nicht nur die durch sorgfältige Konstruktion ausschaltbaren Fehler, wie z. B. Bodeneinfluß, Exzentrizität usw., sondern bemerkenswerterweise auch der Einfluß der an die zu untersuchende Tonsuspension von der Zylinderspaltoberfläche abgegebenen Schwermetallionen gehen in das Meßergebnis ein. Hiermit werden auch frühere schwer deutbare Beobachtungen von G. Bozza, W. Kast u. a. bei der Untersuchung verschiedener Lösungen mit Glas sowie Metallkapillar- und Kegel-Platte-Viskosimetern verständlich.

W. von Engelhardt (Hannover): Das von mir entwickelte Rotationsviskosimeter ist für Flüssigkeiten geringer Viskosität nicht geeignet, da dann die Schwingungen des Innenzylinders, der nur durch einen Magneten zentriert wird, nicht mehr genügend gedämpft werden.

Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover

Die Messung stationärer Fließvorgänge an hochkonsistenten Stoffen nach dem Searle-Prinzip*)

Von S. Peter und H. U. Brandau

Mit 6 Abbildungen und 4 Tabellen (Eingegangen am 23. November 1955)

Einleitung

In den weitaus überwiegenden Fällen ist bekanntlich bei makromolekularen Stoffen der durch die Newtonsche Beziehung

$$-\frac{\tau}{dv/dn} = \eta \quad [1]$$

definierte Fließwiderstand¹⁾ mit τ = Schubspannung und dv/dn = Schergeschwindigkeit keine Materialkonstante, sondern hängt von den mechanischen Bedingungen ab, unter denen der Fließprozeß zustande kommt. Besonders charakteristisch für Verformungsprozesse an solchen Stoffen ist weiterhin der Umstand, daß sich unter der Einwirkung einer konstanten Schubspannung ein stationärer Verformungsvorgang erst nach einer mehr oder weniger langen Anlaufzeit ausbildet.

Daher ist zur Messung von Fließwiderständen an solchen nicht-Newtonschen Systemen eine Versuchsanordnung erforderlich, die es ermöglicht, ein bestimmtes Substanzvolumen beliebig lange einem Verformungsprozeß bei konstanter Schubspan-

nung oder auch konstanter Schergeschwindigkeit zu unterwerfen. Diese Bedingung kann nun in relativ einfacher Weise durch ein Meßverfahren realisiert werden, bei dem das Koppelmoment von zwei in Relativdrehung befindlichen coaxialen Zylindern, zwischen denen sich die zu untersuchende Substanz befindet, als Maß für den Fließwiderstand benutzt wird.

Das Meßverfahren empfiehlt sich außerdem noch dadurch, daß der Verformungsprozeß im Ringspalt zwischen den Meßzylindern übersichtlich ist und mit einfachen mathematischen Hilfsmitteln behandelt werden kann. Überdies ist es auch möglich, durch geeignete Wahl der Abmessungen des Apparates (kleine Spaltbreite im Verhältnis zu den Radien der zylindrischen Meßflächen) die interessierenden physikalischen Größen, Schubspannung und Schergeschwindigkeit, direkt zu bestimmen.

Auf die Notwendigkeit, stationäre Fließzustände zu messen und die Anlaufvorgänge bei den in Frage stehenden Verformungsprozessen zu beobachten, wurde bereits von Braunbek²⁾ hingewiesen, der für die Untersuchung einer Kabelvergußmasse eine Apparatur verwandte, die aus einem zylindrischen Gefäß bestand, in dem ein anderer Zylinder coaxial angebracht war. Der innere Zylinder konnte mit Hilfe eines Gewichtes,

*) Vortrag, gehalten auf der wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung e. V. in Bad Oeynhausen am 20. 10. 1955.

¹⁾ Bei normalen, niedrigmolekularen Flüssigkeiten wird der durch die Beziehung [1] definierte Fließwiderstand als Viskosität bezeichnet. Da es sich bei den nachfolgend besprochenen Systemen um Stoffe handelt, die keine definierte Viskosität im Newtonschen Sinne zeigen, soll für η der allgemeinere Ausdruck Fließwiderstand benutzt werden.

²⁾ Braunbek, W., Z. Physik 57, 501 (1929).

das an einem Faden befestigt war, bei konstantem Drehmoment in Rotation versetzt werden. Die Probe füllte dabei das den äußeren Meßzylinder bildende Gefäß an und umgab auch das am Boden des Gefäßes befindliche untere Lager des inneren Zylinders. Das Auswechseln der Meßproben ist nach diesem Verfahren jedoch ziemlich umständlich und zeitraubend, weswegen Ford und Arabian³⁾ das Meßverfahren später in der Weise abwandelten, daß die Meßprobe lediglich in den Ringspalt zwischen zwei koaxialen zylindrischen Rohrstützen eingefüllt wurde. Die beiden Rohrstützen wurden nach der Füllung des Ringspalt mit Hilfe von Schrauben an dem feststehenden bzw. rotierenden Teil der Apparatur befestigt, wobei die Umdrehungsgeschwindigkeit des rotierenden Zylinders mit Hilfe eines an der Achse befestigten Zeigers gemessen wurde. Durch das Verfahren, nur den Meßspalt mit der zu untersuchenden Probe zu füllen, wurde von den Autoren eine weitgehende Verminderung der an den Rändern der Zylinder auftretenden Störeffekte und auch eine gewisse Vereinfachung in der Füllung erreicht. Für die Durchführung von Reihemessungen jedoch erschien das Meßverfahren sowohl hinsichtlich der Möglichkeit zum leichten Auswechseln der Proben als auch in bezug auf die Temperierung und die Messung der Rotationsgeschwindigkeit des rotierenden Zylinders der Verbesserung bedürftig. Für die geplanten Untersuchungen des Fließverhaltens von Stoffen hoher Konsistenz sollte deshalb versucht werden, ein Rotationsviskosimeter zu konstruieren, das die erwähnten Mängel nicht aufweist.

Apparatur

Der Aufbau der Meßapparatur ist in der Abb. 1 schematisch dargestellt. Der Meßteil bestand aus einem Rohrstutzen 1, der die äußere zylindrische Meßfläche bildete, und der zylindrischen Spindel 2, die die innere zylindrische Meßfläche bildete. Der äußere Zylinder ruhte in der Halterung 3, die mit einem Temperiermantel versehen war. Der innere Zylinder wurde durch das Spitzenlager 4 und die Kupplung 5 geführt. Letztere war als einfache Schlitzkupplung ausgebildet, wobei eine zylindrische Überwurfkappe die Zentrierung gewährleistete. Die Antriebsachse 6 war in Kugellagern gelagert und trug

an ihrem oberen Ende eine Schnurscheibe 7, auf die ein Faden gewickelt war, der über eine Umlenkrolle lief und an dessen Ende ein Gewicht befestigt wurde, das so ein konstan-

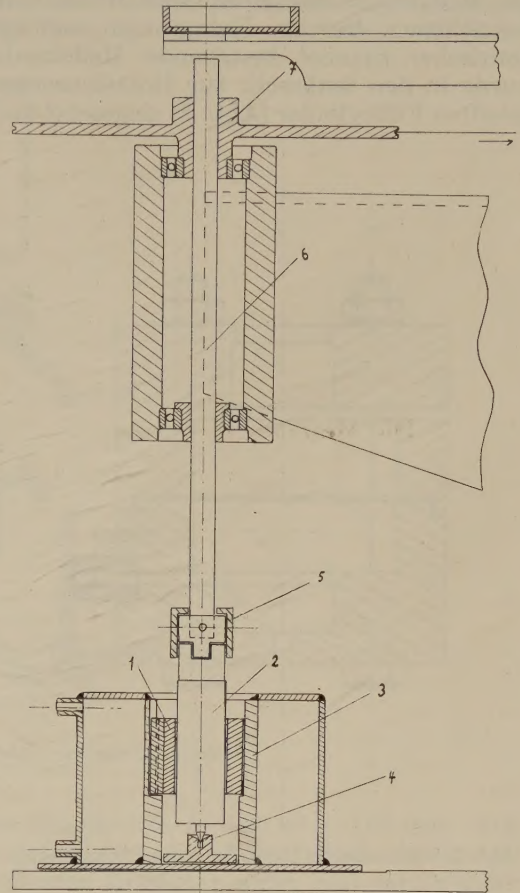


Abb. 1. Schematische Darstellung des Viskosimeters

tes Drehmoment auf die Achse des Konsistometers ausübte. Die Antriebsachse 6 war in der Höhe verstellbar angeordnet, so daß sie beim Herausnehmen des Meßteiles aus dem Temperiermantel nach oben gezogen werden konnte.

Die zu untersuchende Probe befand sich jeweils freihängend in dem Ringspalt zwischen der zylindrischen Spindel und dem Rohrstutzen. Das auf die Spindel wirkende Drehmoment setzte dieselbe in Rotation, wobei die Rotationsgeschwindigkeit entweder durch Messung der von der Antriebsscheibe in der Zeiteinheit ablaufenden Schnurlänge oder durch unmittelbare Messung der Umdrehungen der Konsistometerachse mit einer Meßuhr ermittelt wurde. So konnten Umdrehungsgeschwindigkeiten der Meßspindel im Bereich von $2 \cdot 10^{-7}$ bis $0,8 \cdot 10^{-3}$ Um-

³⁾ Ford, T. F. und K. G. Arabian, Amer. Soc. Test. Mat. Proc. 43 Annual Meet. 40, 1174 (1940).

drehungen pro sec mit einer Genauigkeit von etwa 0,5% bestimmt werden.

Die Füllung des Meßspaltes mit der zu untersuchenden Substanz erfolgte außerhalb des Meßgerätes mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung. Der aus Rohrstutzen und zylindrischer Spindel bestehende Meßeinsatz wurde in den senkrecht zur Rotationsachse geteilten Füllzylinder (Abb. 2) eingesetzt und

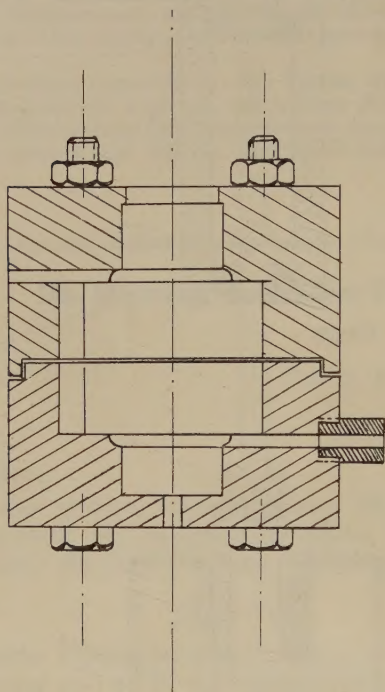


Abb. 2. Schematische Darstellung der Füllapparatur

das Meßgut (im vorliegenden Fall Bitumen: Shell HVB 85/95) mit einer einfachen Schraubpresse, wie sie als Fettpresse für Schmierzwecke üblich ist, in den ringförmigen Meßspalt gedrückt.

Die beiden etwa gleich hohen Hälften der Füllvorrichtung waren folgendermaßen ausgeführt. Von der dem anderen Halbteil zugekehrten Seite aus gesehen schloß sich an eine Bohrung von der Größe des Außendurchmessers des äußeren Meßzylinders und einer Länge von seiner halben Höhe eine Bohrung vom Durchmesser der Konsistometerspindel an. An der Übergangsstelle vom Durchmesser der weiteren Bohrung auf den Durchmesser des inneren Zylinders war in jedem Halbteil der Füllvorrichtung eine ringförmige Erweiterung angebracht, in die je eine radiale Bohrung einmündete. Die radiale Bohrung der einen Hälfte des Füllgerätes wurde außen mit einem Schraub-

nippel versehen, an den die Presse mit dem Meßgut angeschraubt werden konnte. Bei der Füllung wurde soviel Substanz mit Hilfe der Presse in die Füllapparatur gedrückt, bis sie aus der radialen Bohrung des anderen Halfteiles wieder austrat. (Bei Stoffen höherer Konsistenz wird die gesamte Apparatur einschließlich Presse vor dem Einpressen der zu untersuchenden Substanz zur Erleichterung bzw. Beschleunigung der Operation zweckmäßigerweise erwärmt.) Nach dem Einpressen der Probe wurden die die beiden Hälften des Füllgerätes zusammenhaltenden Schrauben gelöst und der Meßeinsatz herausgenommen.

Späterhin wurde die Meßapparatur auf Grund der Erfahrungen, die mit dem beschriebenen Gerät gesammelt wurden, abgeändert. Das verbesserte Instrument ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Der Meßteil ist, wie aus der Abbildung ersichtlich, im Prinzip unverändert geblieben. Die Antriebsvorrichtung für den inneren Meßzylinder wurde in einem Gehäuse unterhalb des Meßteiles angeordnet. Die die innere zylindrische Meßfläche bildende Spindel kann auf diese Weise von oben auf die Antriebsachse gesteckt werden, so daß die Antriebsachse nicht mehr in der Höhe verschiebbar ausgebildet zu werden brauchte. Ihre Lagerung wurde so erheblich einfacher und stabiler. Außerdem wurde ein gesondertes Lager für die Zentrierung der Spindel eingespart. Der im Prinzip unveränderte Antrieb des Gerätes mit Hilfe eines an einem Faden hängenden Gewichtes wurde dadurch verbessert, daß man die Schnurscheibe auf der Antriebsachse drehbar anbrachte, wobei die Kraftübertragung auf die Achse mit Hilfe eines Sperrrades erfolgte.

Diese Anordnung vergrößert den Meßbereich in Richtung auf größere Umdrehungs- bzw. Schergeschwindigkeiten. Falls nämlich der das Gewicht tragende Faden vor Eintritt stationärer Fließvorgänge abläuft, kann er nun mit Hilfe eines Kegelradantriebes in kurzer Zeit wieder aufgespult werden, ohne daß eine ins Gewicht fallende Störung des Verformungsprozesses verursacht wird.

Hervorzuheben ist außerdem noch, daß zur Erzielung einer besseren Temperierung des Meßteiles die Antriebsachse dicht unterhalb des Temperiermantels ein wärmeisolierendes Zwischenstück erhielt. Der obere, isolierte Teil der Achse sowie der untere Teil waren an den beiden voreinanderstoßenden Enden mit Tellern aus 1 mm starkem Blech versehen, zwischen die eine Schicht aus einem

form- und wärmebeständigen Stoff geringer Wärmeleitfähigkeit gepackt wurde. Wie aus Abb. 3 zu ersehen, wurde auf den einen Teller eine Kappe aufgeschraubt, so daß die beiden Teile der Achse fest aneinander geheftet waren. Zwischen Kappe und Oberseite des

Die Abmessungen der Meßeinsätze für beide Vorrichtungen waren gleich gehalten, und zwar betragen der Radius der inneren zylindrischen Meßfläche $r_i = 10,00 \pm 0,005$ mm, der Radius der äußeren zylindrischen Meßfläche $r_a = 10,50 \pm 0,005$ mm, die Höhe

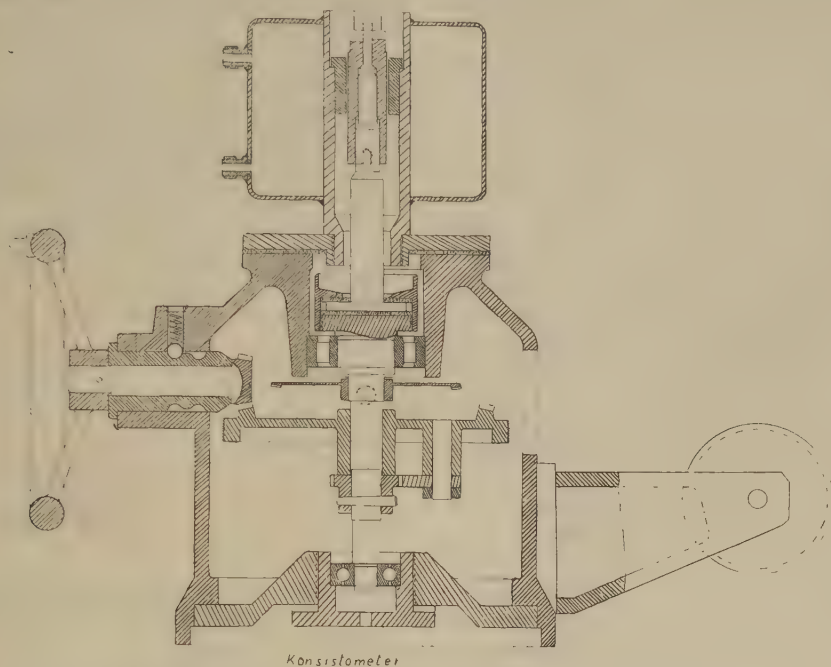


Abb. 3. Schematische Darstellung des verbesserten Gerätes

anderen Tellers befand sich ebenfalls eine Schicht aus wärmeisolierendem Material, so daß der obere Teil der Achse, auf den der innere Meßzylinder aufgesteckt wurde, keinen metallischen Kontakt mit der übrigen Apparatur hatte und die Wärmeableitung durch die Antriebsachse, die sich bei höheren Temperaturen störend auswirkte, unterbunden wurde.

Die Temperierung des Meßteiles schließlich wurde mit Hilfe eines zylindrischen Aluminiumblocks vorgenommen, der mit einer Bohrung zur Aufnahme der Halterung für den Meßeinsatz versehen und mit einer Heizspirale umwickelt wurde. Durch ein Kontaktthermometer, das in einer besonderen Bohrung des Blocks angebracht war, konnte die Heizung gesteuert werden. Die dadurch erreichte Temperaturkonstanz betrug bei Temperaturen von 50 bis 150° C etwa $\pm 0,1^\circ$ C. Eine direkte Beheizung des Gerätes erschien deswegen wünschenswert, weil der Dauerbetrieb von Umlaufthermostaten bei höheren Temperaturen mangels geeigneter Badflüssigkeiten bekanntlich mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

des Ringspaltes $h = 30,00 \pm 0,01$ mm. Aus dem Drehmoment M , das auf die innere zylindrische Meßfläche wirkt, und der Zahl der Umdrehungen des inneren Zylinders n kann der Fließwiderstand der im Meßspalt befindlichen Substanz nach der bekannten Beziehung³⁾

$$\eta = \frac{M}{8\pi^2 h n} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2} \right) \quad [2]$$

erhalten werden. Vorausgesetzt wird dabei allerdings, daß die an den Rändern des endlichen Spaltes auftretenden Störeffekte vernachlässigbar klein sind. Die mittlere im Meßspalt herrschende Schubspannung $\bar{\tau}$ und die zugehörige Schergeschwindigkeit $\bar{q}$ wurden mit Hilfe der folgenden bekannten Beziehungen ermittelt:

$$\bar{\tau} = \frac{M}{\pi h r_a^2} \frac{1}{1-c^2} \ln \frac{1}{c}, \quad [3]$$

$$\bar{q} = 2\pi n \frac{1}{1-c} \quad \text{mit } c = \frac{r_i}{r_a}. \quad [4]$$

³⁾ Vgl. z. B. Couette, M., Ann. Phys. Chem (6) 21, 433 (1890).

Bei den vorliegenden Abmessungen der Zylinderradien ist die Schubspannung am inneren Meßzylinder um den Faktor 1,103 größer als die am äußeren Meßzylinder. Das Schubspannungsfeld im Meßspalt kann demnach als praktisch homogen angesehen werden, so daß die Anwendung der vereinfachten Gleichung [4] für die Ermittlung der mittleren Schergeschwindigkeit berechtigt erscheint.

Durchführung der Messungen

Mit Hilfe des beschriebenen Meßverfahrens wurden an einer Bitumenprobe (Shell HVB 85/95) Verformungsprozesse im Temperaturbereich von 40 bis 60°C bei Schubspannungen bis zu $3 \cdot 10^6$ dyn/cm² studiert. Das Material wurde mit der Füllvorrichtung bei einer Temperatur von 100°C in einen der drei verschiedenen Meßeinsätze, die sämtlich die weiter oben angegebenen Abmessungen hatten, eingefüllt. Nach Einsetzen des gefüllten Meßteiles in die Temperiervorrichtung und Ankuppeln des inneren Meßzylinders an die Antriebsachse wartete man, bis das Meßgut die Temperatur des Temperierbades angenommen hatte. Sodann wurde ein Gewicht an den Faden angehängt und die jeweilige Rotationsgeschwindigkeit des inneren Zylinders in bestimmten Zeitabständen gemessen, bis sich schließlich eine konstante Rotationsgeschwindigkeit, einer konstanten Schergeschwindigkeit entsprechend, einstellte.

Die Lagerreibung von Konsistometerachse und Umlenkrolle konnte durch Anhängen eines Zusatzgewichtes kompensiert werden. Seine Größe wurde in einer besonderen Versuchsreihe ermittelt, in der die Umdrehungsgeschwindigkeit vom inneren Zylinder des ungefüllten Gerätes bei verschiedenen großen Gewichten bestimmt wurde. Bei geringen Gewichten kam es der Lagerreibung zufolge zu keiner Rotation der Antriebsachse, bis von einem bestimmten Gewichte an eine Rotation einsetzte, deren Geschwindigkeit mit zunehmendem Gewicht praktisch linear wuchs. Die so erhaltene lineare Funktion von Rotationsgeschwindigkeit und antreibendem Gewicht schneidet die Gewichtsachse an der Stelle des gesuchten Wertes für das zur Kompensation der Lagerreibung erforderliche Gewicht. Bei einem Wert von ca. 17 g machte bei den geringsten zur Messung verwendeten Gewichten von 125 g die zusätzliche Belastung rund 10% der antreibenden Kraft aus. Durch die einseitig auf die Scheibe wir-

kende Antriebslast wurde die Lagerreibung etwas erhöht – bei einer Belastung von 125 g schätzungsweise um 0,2 cm g. Demnach war im ungünstigsten Fall das tatsächlich auf die Antriebsachse wirkende Drehmoment von dem aus dem Betrag des angehängten Gewichtes errechneten um weniger als 0,2% verschieden.

Meßergebnisse

Charakteristisch für die an der untersuchten Bitumenprobe beobachteten Anlaufvorgänge sind die in Abb. 4 graphisch dar-

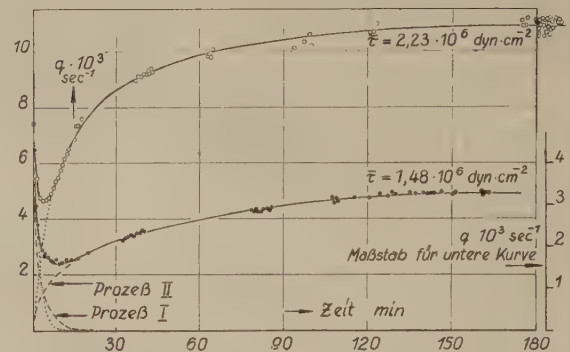


Abb. 4. Anlaufkurven des Verformungsprozesses bei konstanter Schubspannung bei 40°C

gestellten Ergebnisse von zwei Versuchsreihen, die bei 40°C erhalten wurden. Als Abszisse ist dabei die Zeit nach Anlegen der betreffenden Schubspannung, als Ordinate die jeweilige Verformungsgeschwindigkeit aufgetragen. Die durch die angelegte Schubspannung verursachte Verformungsgeschwindigkeit nimmt anfangs relativ schnell ab und wächst nach Durchlaufen eines Minimalwertes langsam wieder an, bis sie im Verlaufe von ca. 3 Stunden einen stationären Wert erreicht.

Die beobachtete zeitliche Veränderung der Verformungsgeschwindigkeit kann aus zwei verschiedenen Prozessen zusammengesetzt gedacht werden, von denen der eine – im folgenden mit I bezeichnet – im Anfang einen starken Beitrag zur Verformung liefert und schnell auf den Wert 0 absinkt, während der Beitrag des anderen – im folgenden mit II bezeichnet – von einem anfänglich nicht ins Gewicht fallenden Wert langsam bis zum stationären Wert zunimmt.

Nimmt man an, daß der stationäre Fließzustand einem inneren Strukturgleichgewicht entspricht, welches von dem des Ruhezustandes verschieden ist, wobei sich im stationären Zustand gegenüber dem Ruhezustand

eine bestimmte Anzahl von Teilchen pro Volumeneinheit in einem aktivierten Zustand befindet, so wird der Prozeß *II* der Zunahme an aktivierten Teilchen zuzuordnen sein. Die Zahl der nicht in den aktivierten Zustand übergegangenen Teilchen ist dann der Differenz zwischen der Verformungsgeschwindigkeit im stationären Zustand und der jeweiligen Verformungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Zeiten proportional.

Trägt man den Logarithmus dieser Differenz als Funktion der Zeit nach Anlegen der Schubspannung auf, so wird für Zeiten, die mehr als das Doppelte der bis zum Erreichen des Minimums erforderlichen Zeit betragen, eine Gerade erhalten, wie die graphische Darstellung Abb. 5 zeigt. Der Prozeß *II* folgt somit formal dem Schema einer Reaktion erster Ordnung.

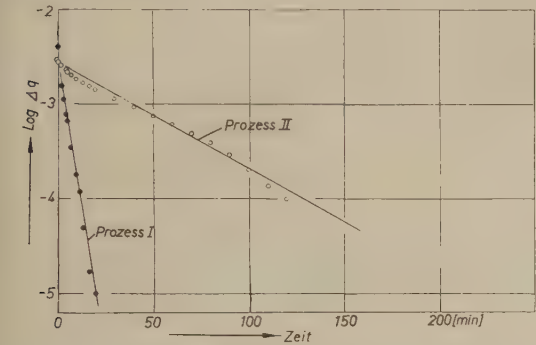


Abb. 5. Der Logarithmus der Schergeschwindigkeit als Funktion der Zeit nach Anlegen der Schubspannung von Prozeß I; der Logarithmus der Differenz zwischen der jeweiligen Schergeschwindigkeit und der stationären Schergeschwindigkeit als Funktion der Zeit nach Anlegen der Schubspannung von Prozeß II

Wird der Verlauf des Prozesses *II* nach dem Schema erster Ordnung bis zum Zeitpunkt des Anlegens der Schubspannung hin verlängert, so erhält man die in Abb. 4 gestrichelt eingezeichnete Kurve *II*. Aus der Differenz zwischen dem so erhaltenen Verlauf des Prozesses *II* und der gemessenen Anlaufkurve wird die in Abb. 4 ebenfalls gestrichelt eingezeichnete Kurve für den Verlauf des Prozesses *I* erhalten. Die Auftragung des Logarithmus der durch den Prozeß *I* verursachten Verformungsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit nach Anlegen der Schubspannung ergibt ebenfalls eine Gerade (Kurve *I* in Abb. 5).

Der Prozeß *I* entspricht mit großer Wahrscheinlichkeit der elastischen Verformung des Bitumens unter der Einwirkung der betreffenden Schubspannung. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß eine Beseitigung

der Schubspannung nach Erreichen des stationären Fließzustandes zu einem Rückfedern des inneren Zylinders führt, dessen zeitlicher Verlauf dem des Prozesses *I* recht ähnlich ist. Es muß demnach erwartet werden, daß die Fläche unter der Kurve für den Prozeß *I* der jeweilig angewandten Schubspannung proportional ist, da ja das Integral der Verformungsgeschwindigkeit – Zeitfunktion die durch den Prozeß *I* bedingte elastische Verformung γ und der dazugehörigen Schubspannung wird nach der Beziehung

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \tag{4}$$

der Schubmodul G erhalten. In Tab. 1 sind die bei einer Temperatur von 40° C für verschiedene Schubspannungen ermittelten Schubmoduln zusammengestellt.

Tabelle 1

Schubspannung in dyn/cm ²	Verformung nach Prozeß I	Schubmodul in Kp/mm ²
7,4 · 10 ⁵	0,39	1,9 · 10 ⁻²
14,9 · 10 ⁵	0,72	2,1 · 10 ⁻²
22,3 · 10 ⁵	1,11	2,0 · 10 ⁻²

Obwohl die Schubspannungen sich wie 1:3 verhalten, stimmen die erhaltenen Schubmoduln innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein, was als weitere Bestätigung der Auffassung angesehen werden kann, daß der Prozeß *I* mit der elastischen Verformung des Bitumens identisch ist.

Der beobachtete zeitliche Verlauf der Verformungsgeschwindigkeit nach Anlegen einer Schubspannung bis zum Eintritt stationären Fließens kann somit dahingehend verstanden werden, daß die zunächst auftretende relativ große Deformationsgeschwindigkeit eine Folge der elastischen Verformung der Versuchssubstanz ist und die Verformung erst später mehr und mehr durch einen wirklichen Fließvorgang zustande kommt, wobei innere Strukturgleichgewichte in der Substanz verändert werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten sowohl des elastischen Verformungsprozesses als auch der Einstellung des Fließgleichgewichtes sind bei konstanter Temperatur von der angelegten Schubspannung abhängig. Sie nehmen mit wachsender Schubspannung zu, was sich auch darin ausdrückt, daß das Minimum der Verformungsgeschwindigkeit in der Anlaufkurve mit zunehmender Schubspannung ausgeprägter wird. Der gleiche Effekt wird auch durch das Anwachsen der Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender

Temperatur hervorgerufen. Die Geschwindigkeit für den elastischen Verformungsprozeß nimmt dabei erheblich schneller zu als die für den Prozeß der Einstellung des Fließgleichgewichtes. Dadurch wird die Lage des Minimums der Anlaufkurve zur Ordinate hin verschoben; d. h. der Zeitabschnitt vom Anhängen des Gewichtes bis zum Erreichen des Geschwindigkeitsminimums wird mit zunehmender Temperatur kürzer.

Trägt man für eine bestimmte Schubspannung (z. B. $3,7 \cdot 10^5$ dyn/cm²) den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Prozesse gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so werden Geraden erhalten, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergien für die elastische Verformung zu 66 ± 7 kcal und für die Einstellung des Fließgleichgewichtes zu 28 ± 3 kcal ergeben. Einen Überblick über die Größenverhältnisse gibt die Tab. 2, in der die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für eine Schubspannung von $3,7 \cdot 10^5$ dyn/cm² aufgeführt sind.

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten bei einer Schubspannung von $371\,200$ dyn cm⁻²

Temperatur °C	Geschwindigkeitskonstante des elastischen Verformungsprozesses in sec ⁻¹	Geschwindigkeitskonstante des Einstellprozesses des Fließgleichgewichts in sec ⁻¹
40,1	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
51,4	$14 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
56,2	$214 \cdot 10^{-4}$	$10,6 \cdot 10^{-4}$
60,1	$1640 \cdot 10^{-4}$	$12,4 \cdot 10^{-4}$

Abschließend muß zur Diskussion der Anlaufvorgänge noch besonders betont werden, daß sich die diskutierten Ergebnisse auf Messungen beziehen, die an Proben vorgenommen wurden, die zuvor bei 80° C etwa eine Stunde lang getempert worden waren und sich praktisch im spannungslosen Zustand befanden. Wird auf diesen Umstand nicht geachtet, so sind die beobachteten Anlaufvorgänge sehr unterschiedlich, während die sich einstellenden stationären Fließzustände innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 8\%$ des gemessenen Wertes von der Vorgeschichte des Materials unabhängig sind. Diese Beobachtung zeigt, wie notwendig die Messung stationärer Fließzustände ist, um zuverlässige Daten über das mechanische Verhalten hochkonsistenter Stoffe zu erhalten.

Die Daten der in verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen stationären Fließzustände

sind in der Tab. 3 aufgeführt. Die verschiedenen bezifferten Meßreihen beziehen sich auf verschiedene Füllungen des Meßteiles. Die Reproduzierbarkeit der Messungen bei gleicher Füllung des Instrumentes beträgt bei 40° C etwa $\pm 8\%$, während die Ergebnisse für verschiedene Füllungen Abweichungen bis zu 30% aufweisen. Bei höheren Temperaturen ist die Reproduzierbarkeit der Messungen besser (etwa $\pm 5\%$). Angesichts der großen Empfindlichkeit von Bitumen, das ja bekanntlich auch bei der Lagerung dauernd Veränderungen erleidet, kann jedoch die

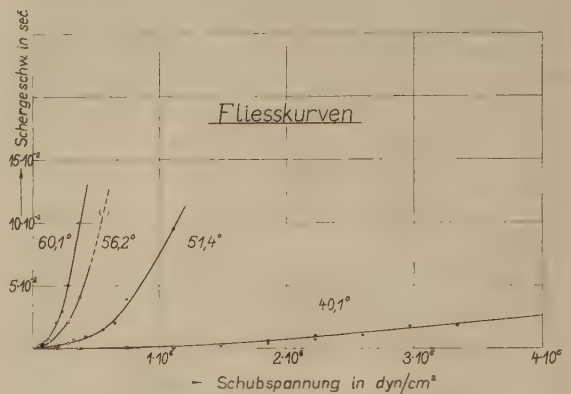


Abb. 6. Die Schergeschwindigkeits-Schubspannungsfunktion des untersuchten Bitumens für stationäres Fließen bei verschiedenen Temperaturen

Übereinstimmung zwischen den an verschiedenen Füllungen gewonnenen Ergebnissen als befriedigend bezeichnet werden.

Die in Tab. 3 aufgeführten Daten sind in Abb. 6 graphisch aufgetragen. Aus dem Verlauf der Fließkurven geht hervor, daß der Fließwiderstand der untersuchten Bitumenprobe mit der mechanischen Beanspruchung starken Veränderungen unterliegt; er nimmt mit zunehmender Schubspannung ab.

Tabelle 3

Fließkurven von Bitumen Shell HVB 85/95

a) bei 40,1° C

1. Meßreihe		2. Meßreihe	
Schubspg. dyn/cm ²	Schergeschw. sec ⁻¹	Schubspg. dyn/cm ²	Schergeschw. sec ⁻¹
186000	$4,3 \cdot 10^{-5}$	—	—
186000	$4,0 \cdot 10^{-5}$	—	—
371000	$10,5 \cdot 10^{-5}$	371000	$8,5 \cdot 10^{-5}$
742000	$50 \cdot 10^{-5}$	742000	$44,5 \cdot 10^{-5}$
1114000	$157 \cdot 10^{-5}$	1114000	$110 \cdot 10^{-5}$
1485000	$327 \cdot 10^{-5}$	1485000	$262 \cdot 10^{-5}$
1856000	$638 \cdot 10^{-5}$	1856000	$406 \cdot 10^{-5}$
2227000	$1090 \cdot 10^{-5}$	2227000	$714 \cdot 10^{-5}$
2970000	$1793 \cdot 10^{-5}$	2598000	$1080 \cdot 10^{-5}$
—	—	3341000	$1850 \cdot 10^{-5}$

b) bei 51,4° C

3. Meßreihe		4. Meßreihe	
Schubspg. dyn/cm ²	Schergeschw. sec ⁻¹	Schubspg. dyn/cm ²	Schergeschw. sec ⁻¹
186000	150 · 10 ⁻⁵	186000	158 · 10 ⁻⁵
279000	390 · 10 ⁻⁵	418000	910 · 10 ⁻⁵
325000	385 · 10 ⁻⁵	650000	2060 · 10 ⁻⁵
371000	600 · 10 ⁻⁵	1114000	9550 · 10 ⁻⁵
557000	1480 · 10 ⁻⁵		
742000	3950 · 10 ⁻⁵		

c) bei 56,2° C

5. Meßreihe		6. Meßreihe	
Schubspg. dyn/cm ²	Schergeschw. sec ⁻¹	Schubspg. dyn/cm ²	Schergeschw. sec ⁻¹
92800	65 · 10 ⁻⁵	130000	490 · 10 ⁻⁵
		279000	2130 · 10 ⁻⁵
		372000	4100 · 10 ⁻⁵

d) bei 60,1° C

6. Meßreihe		5. Meßreihe	
Schubspg. dyn/cm ²	Schergeschw. sec ⁻¹	Schubspg. dyn/cm ²	Schergeschw. sec ⁻¹
46500	260 · 10 ⁻⁵	55700	237 · 10 ⁻⁵
92900	515 · 10 ⁻⁵	74200	328 · 10 ⁻⁵
130000	855 · 10 ⁻⁵	232000	2950 · 10 ⁻⁵
186000	2100 · 10 ⁻⁵		
279000	5050 · 10 ⁻⁵		
372000	10000 · 10 ⁻⁵		

Wird der Logarithmus des Fließwiderstandes bei konstanter Schubspannung gegen $1/T$ aufgetragen, so werden Geraden erhalten, deren Neigungen ein wenig mit der Schubspannung variieren. Die aus der jeweiligen Neigung ermittelten Aktivierungswärmen nehmen mit wachsender Schubspannung zu, wie auch aus Tab. 4 zu ersehen ist. Der Befund steht demnach nicht mit der aus der Platzwechseltheorie der Verformungsvorgänge folgenden Gleichung

$$\dot{\gamma} = \dot{\epsilon} = K \cdot \exp \left(-\frac{A - B\tau}{T} \right)$$

im Einklang, nach der eine Abnahme der Aktivierungswärme mit zunehmender Schubspannung erwartet werden müßte. Das deutet darauf hin, daß die Abhängigkeit des Fließwiderstandes von der mechanischen Beanspruchung aus der Änderung innerer Strukturgleichgewichte resultiert, was auch aus den Anlaufkurven gefolgert werden muß.

In gleicher Weise wie bei konstanter Schubspannung ergibt auch die Auftragung des Logarithmus des Fließwiderstandes bei konstanter Schergeschwindigkeit gegen $1/T$ eine Geradenschar, deren Steigung jedoch unabhängig von der Schergeschwindigkeit ist, wie Tab. 4 zeigt. Als Aktivierungsenergie für den Fließvorgang bei konstanter Schergeschwindigkeit erhält man den Betrag von 30 kcal.

Tabelle 4

Aktivierungsenergie des Fließprozesses

a) für konstante Schubspannung

Schubspannung in dyn cm ⁻²	Aktivierungsenergie kcal/Mol
1 · 10 ⁵	56,6
2 · 10 ⁵	60,4
4 · 10 ⁵	65,6

b) für konstante Verformungsgeschwindigkeit

Verformungs- geschwindigkeit in sec ⁻¹	Aktivierungsenergie kcal/Mol
5 · 10 ⁻³	30,4
10 · 10 ⁻³	29,4
15 · 10 ⁻³	29,4
20 · 10 ⁻³	29,6
25 · 10 ⁻³	30,0

Interessant ist, daß die Aktivierungsenergie des Fließprozesses bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit mit derjenigen für die Einstellgeschwindigkeit des Fließgleichgewichtes nahezu übereinstimmt, doch erscheint eine eingehende Diskussion dieses Befundes auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials noch nicht sehr aussichtsreich.

Aus den sehr verschiedenen Beträgen für die Aktivierungsenergien, die erhalten werden, je nachdem ob der Fließprozeß bei konstanter Schergeschwindigkeit oder bei konstanter Schubspannung betrachtet wird, geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß Aktivierungsenergien für Fließvorgänge, die sich aus Versuchsdaten ableiten, denen keine sauber definierten Fließzustände zugrunde liegen, sehr zufälliger Natur sein können. Im allgemeinen werden solche Werte keine charakteristischen Größen für den untersuchten Stoff darstellen, selbst wenn die Meßergebnisse in der üblichen Darstellungsweise auf einer Geraden liegen sollten.

Herrn Prof. Braune sind die Verfasser für die Förderung der Arbeit und das ihr entgegengebrachte Interesse zu besonderem Dank verpflichtet. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch die Bereitstellung von Mitteln.

Zusammenfassung

Zum Studium der Verformungsvorgänge an Stoffen mit einer Viskosität im Bereich von 10⁴ bis 10¹² Poise wurde ein Rotationsviskosimeter konstruiert, das sowohl die Messung stationärer Fließzustände als auch die Beobachtung der zugehörigen Anlaufvorgänge gestattet. Die zu untersuchende Probe ist dabei frei-

hängend in dem 0,5 mm breiten Meßspalt zwischen den beiden coaxialen zylindrischen Meßflächen des Gerätes angeordnet. Der Apparat eignet sich für Untersuchungen bei Schergeschwindigkeiten von $2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-1} sec^{-1} und Temperaturen bis zu 300°C .

An einer Bitumenprobe wurden im Temperaturbereich von 40 bis 60°C die durch eine konstante Schubspannung verursachten Verformungsvorgänge bis zum Eintritt stationären Fließens studiert. Es wird gezeigt, daß sich der beobachtete Anlaufvorgang aus zwei Teilreaktionen zusammensetzt, nämlich einer relativ langsamen elastischen Verformung und einer Veränderung des inneren Gleichgewichtszustandes des Materials. Die in üblicher Weise aus den stationären Fließkurven ermittelte Aktivierungsenergie des Fließvorgangs ist verschieden, je nachdem der Fließvorgang bei konstanter Schubspannung oder bei konstanter Schergeschwindigkeit betrachtet wird.

Diskussion

H. Jung (Stuttgart): Der Vortragende hat für die Darstellung der beim stationären Fließen von Bitumen gewonnenen Meßergebnisse eine Formel verwendet, die gleich ist der Beziehung, die bei langzeitigen Kriechversuchen an warmen Stählen mit gutem Erfolg zur Anwendung gelangt ist.

Es scheint hier doch mehr als nur eine zufällige Übereinstimmung vorhanden zu sein.

W. Meskat (Leverkusen): Der Vortragende hat den Anlauf- und den stationären Fließvorgang an Bitumen gemessen und deutet den Anlaufvorgang als eine Über-

lagerung von zwei Verformungsprozessen, wovon der erste rein elastischer Natur ist.

Ich habe nun vor Jahren, wie mehrfach beschrieben, an Spinnlösungen die elastische Komponente dadurch gemessen, daß das Drehmoment aufgehoben und die Rückdrehung des Zylinders laufend registriert wurde.

Ich möchte nun fragen, ob ein derartiger Versuch auch bei Bitumen gemacht worden ist?

Ferner möchte ich fragen, ob eine meßbare Reibungswärme bei diesen hochkonsistenten Massen unter den Versuchsbedingungen im Meßspalt aufgetreten ist?

F. H. Müller (Marburg): Bei Untersuchungen der mechanischen Dispersion mit Hilfe von periodischen Verformungen (noch in Leipzig vor 1945) fanden wir bei Bitumenproben Relaxationszeiten in der Nähe von einer bis einigen Minuten, die gut zu den hier beobachteten Erscheinungen passen.

Schlußwort: S. Peter (Hannover):

Zu Herrn Meskat: Die Aufhebung des Drehmoments wurde ebenfalls vorgenommen und die Rückdrehung der Spindel beobachtet und damit auch nach diesem Verfahren die elastische Komponente des Bitumens nachgewiesen.

Ein Einfluß der im Meßspalt entstehenden Reibungswärme bei den verwendeten Spaltweiten von 0,5 mm und 1 mm und den Drehzahlen von der Größenordnung $10^{-4}/\text{min}$ muß verneint werden.

Zu Herrn Jung: Die in der Formel für die langzeitigen Kriechversuche an warmen Stählen auftretende Temperaturabhängigkeit konnte für Bitumen nicht bestätigt werden.

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Systematische Untersuchung des Fallkugelviskosimeters mit geneigtem Fallrohr *)

Von Wolf Weber, Braunschweig

Mit 12 Abbildungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 19. Dezember 1955)

Einleitung

Bei der Messung der Druckabhängigkeit der Viskosität von Ölen mit einem modifizierten Höppler-Viskosimeter wurde im Bereich zwischen 1 at und etwa 200 at eine zunächst nicht erklärbare Abweichung vom erwarteten Verlauf der Viskosität beobachtet, die den Anlaß gab, eine genauere Untersuchung des Fallkugelviskosimeters mit geneigtem Fallrohr durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in der vorliegenden Arbeit behandelt.

*) Erweiterte Fassung eines Vortrages, gehalten auf der wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung in Bad Oeynhausen am 20. 10. 1955, zugleich Auszug aus der Dissertation des Verf. „Systematische Untersuchung des Fallkugelviskosimeters mit geneigtem Fallrohr mit besonderer Berücksichtigung eines bisher unbekannten Einflusses des Druckes“, (Techn. Hochsch. Braunschweig 1955.)

Im ersten Teil wird der Zusammenhang zwischen den Spaltweiten, der Bewegung der Fallkugeln und den Kugelkonstanten beim Höppler-Viskosimeter untersucht; man gelangt zu einer dimensionslosen Darstellung der Gleichung zwischen den variablen Größen beim Kugelfallviskosimeter.

Im zweiten Teil wird experimentell festgestellt, daß die Kugelkonstanten sich unter dem Einfluß eines Überdruckes ändern. Eine qualitative Diskussion und Deutung der beobachteten Erscheinungen wird abschließend gegeben.

Teil I

1. Allgemeines über das Fallkugelviskosimeter mit geneigtem Fallrohr

Das erste Fallkugelviskosimeter mit geneigtem Fallrohr wurde 1914 von Flowers

(1) angegeben. Sein „Rolling-Ball-Viscometer“ bestand aus einer Kugel von 1,6 mm Durchmesser, die in einem nur wenig gegen die Horizontale geneigten Fallrohr von 2,8 mm Durchmesser abrollte. Das Gerät wird in Amerika viel benutzt, jedoch nicht in einheitlich, fabrikmäßig hergestellter Form, sondern jeweils den Versuchsbedingungen angepaßt.

Es sind Fallrohre mit Durchmessern zwischen 5 und 10 mm üblich mit entsprechend großen Kugeln; der Neigungswinkel des Fallrohres übersteigt im allgemeinen nicht 25° gegen die Horizontale.

Ohne Kenntnis der Arbeit von Flowers hat Höppler (2) 1933 das nach ihm benannte Viskosimeter entwickelt. Er benutzte ein Fallrohr von 16 mm Durchmesser, das eine Neigung von nur 10° gegen die Vertikale erhielt. Das Gerät von Höppler stellt insofern einen technischen Fortschritt gegenüber dem amerikanischen Vorläufer dar, als großer Wert auf ein kalibrisches Fallrohr (KPG-Rohr), die Rundheit der Kugeln und eine saubere Temperierung gelegt wird.

Höppler gab für den Zusammenhang zwischen Viskosität und Fallgeschwindigkeit folgende Beziehung an:

$$\eta = k \cdot t (\varrho_k - \varrho_f) \quad [1]$$

Es bedeuten: η [cP] die Viskosität

k [cP sec⁻¹ g⁻¹ cm³] eine experimentell zu bestimmende Kugelkonstante

t [sec] Kugelfallzeit für die Meßstrecke $L = 10$ cm

ϱ_k [g/cm³] Dichte der Kugel

ϱ_f [g/cm³] Dichte der Versuchsflüssigkeit

Für den speziellen Fall des Höppler-Viskosimeters, bei dem die Viskosität in cP gemessen werden soll, wird die Kugelkonstante mit k bezeichnet. Physikalisch klarer ist die von Flowers gewählte Form der Gleichung [1]

$$\eta = \frac{C}{v} (\varrho_k - \varrho_f), \quad [2]$$

v [cm sec⁻¹] Fallgeschwindigkeit der Kugel

Wird die Viskosität in Poise gemessen, so ist die Einheit von C

[cm³/sec²].

Ferner gilt:

$$C = \frac{k}{100} \cdot L. \quad [3]$$

2. Abhängigkeit der Kugelkonstante von der maximalen Spaltweite zwischen Kugel und Fallrohr beim Höppler-Viskosimeter

Der normale Kugelsatz des Präzisionsmodells des Höppler-Viskosimeters umfaßt sechs Kugeln. Die beiden größten, die zur

Messung niedrigviskoser Flüssigkeiten dienen, sind aus Jenaer Geräteglas, die restlichen Kugeln aus legiertem Stahl hergestellt. Die Konstanten k nach Gleichung [1] liegen zwischen $k = 0,01$ und 40, die zugehörigen Durchmesser verhältnisse betragen $d/D = 0,992$ bis $d/D = 0,628$ bei einer lichten Weite des Fallrohres von fast 16 mm. Der Normentwurf für das Höppler-Viskosimeter DIN 53015 sieht einen Kugelsatz mit Konstanten k zwischen 0,006 und 34 vor.

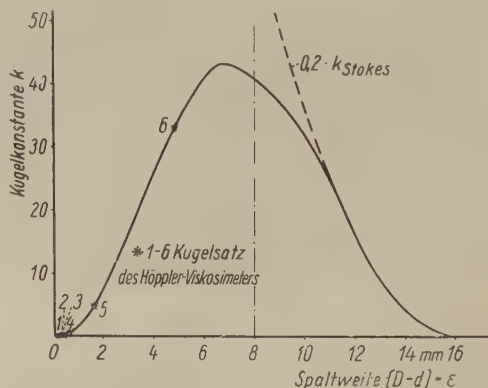


Abb. 1. Abhängigkeit der Kugelkonstante k beim Höppler-Viskosimeter von der Spaltweite $\varepsilon = D - d$

Beim Höppler-Viskosimeter ist die Kugelkonstante k , da Fallrohrdurchmesser (16 mm), Neigungswinkel des Fallrohres ($\alpha = 10^\circ$ gegen die Vertikale) und die Meßstrecke ($L = 10$ cm) konstant gehalten werden, nur von der Kugelgröße abhängig. Es ist zweckmäßig, für eine graphische Darstellung dieser Abhängigkeit als Variable an Stelle der Kugelgröße die doppelte Differenz der Radien von Fallrohr und Kugel ε zu wählen. ε ist gleich der maximalen Breite des engsten Strömungsquerschnittes des Sichelspaltes zwischen Kugel und Fallrohr

$$\varepsilon = 2(R - r) = D - d.$$

D = Durchmesser des Fallrohres, d = Durchmesser der Kugel.

In der Abb. 1 ist die experimentell gefundene Funktion $k = f(\varepsilon)$ über der maximalen Sichelspaltbreite ε aufgetragen, die mit 1 bis 6 bezeichneten Punkte entsprechen dabei dem Kugelsatz des Normentwurfs DIN 53015. Man erhält in der linearen Darstellung eine Art Glockenkurve, die jedoch nicht symmetrisch ist. Wie schon von Höppler angegeben, liegt ihr Maximum bei einem Durchmesser verhältnis von 0,58, was bei einem Fallrohrdurchmesser von 16 mm einer Spaltweite von $\varepsilon = 6,7$ mm entspricht.

Die ganz kleinen Kugeln (große Spaltweiten) werden im Höppler-Viskosimeter normalerweise nicht benutzt; sie ergeben auch ziemlich große Streuungen bei den Meßwerten, und die mit verschiedenen Flüssigkeiten gefundenen Kugelkonstanten stimmen nicht gut überein. Es wurde nun versucht, ob in diesem Bereich die theoretischen Ergebnisse für die frei fallende Kugel auf das Höppler-Fallrohr mit der exzentrisch ablaufenden Kugel übertragen werden können.

Von Stokes (3) wurde der Widerstand W_k berechnet, den eine Kugel erfährt, die in einer unendlich ausgedehnten viskosen Flüssigkeit fällt. Für kleine Reynolds-Zahlen ($Re < 1$) wird

$$W_k = 6 \pi r \eta v \quad [4]$$

r = Kugelradius.

Fällt die Kugel allein unter der Wirkung der Fallbeschleunigung, erhält man das bekannte Stokessche Fallgesetz

$$\eta = \frac{2 r^2 g (\rho_k - \rho_f)}{9 v} \quad [5]$$

Durch Vergleichen von Gl. [2] und [5], wobei zu berücksichtigen ist, daß beim Höppler-Fallrohr nur die Komponente $g \cos \alpha$ der Fallbeschleunigung wirksam ist, erhält man

$$C = \frac{2 r^2 g \cos \alpha}{9} \quad [6]$$

α = Neigungswinkel gegen die Vertikale.

Bei Gültigkeit des Stokesschen Fallgesetzes müßte die Kugelkonstante C bzw. k mit dem Quadrat des Kugelradius anwachsen. In der Tab. 1 sind experimentelle Kugelkonstanten k_H für kleine Kugeln verglichen mit den nach Gl. [6] und [3] für die frei fallende Kugel berechneten Konstanten k_{St} . In einer weiteren Spalte ist das Verhältnis $k_H : k_{St}$ eingetragen. Im Bereich von

Tabelle 1

Vergleich der experimentellen Kugelkonstanten k_H im Höppler-Viskosimeter bei kleinen Kugeln mit den nach dem Stokesschen Fallgesetz berechneten k_{St}

Kugel- durchmesser mm	Kugelkonstante		Verhältnis
	berechnet (Gl. [6] u. [3]) k_{St}	experimentell k_H	
1,0	5,37	1,166	0,217
1,5	12,08	2,46	0,204
2,0	21,47	4,15	0,193
2,5	33,55	6,36	0,190
3,0	48,31	9,18	0,190
3,17	54,28	10,32	0,190
4,0	85,88	16,11	0,188
4,5	108,7	20,7	0,190
5,0	134,2	24,8	0,185
5,55	165,3	29,5	0,178
6,0	193,2	32,0	0,166

Kugelgrößen zwischen 2 und 5 mm ist das Verhältnis nahezu konstant, d. h. hier ändert sich die Kugelkonstante proportional dem Quadrat des Kugelradius wie beim Stokes'schen Gesetz. Im Höppler-Fallrohr erreicht die Kugel aber nur $1/5$ der Geschwindigkeit, die die frei fallende Kugel erreichen würde.

In die Abb. 1 ist die theoretische Kurve für die Kugelkonstante nach dem Stokesschen Gesetz multipliziert mit dem Faktor 0,2 eingetragen.

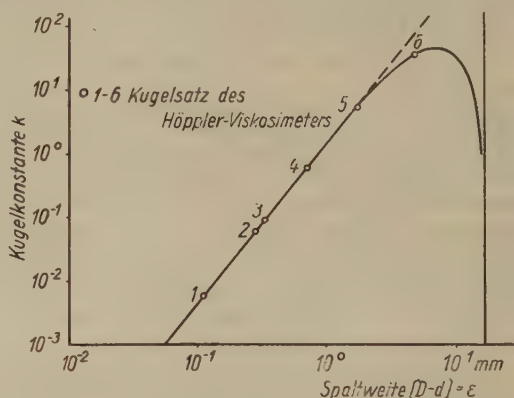


Abb. 2. Wie Abb. 1, jedoch in doppelt logarithmischer Auftragung

Der Bereich großer Kugelkonstanten beiderseits des Maximums ist von besonderem Interesse bei den im zweiten Teil der Arbeit behandelten Erscheinungen.

Für kleine Spaltweiten können wir eine empirische rechnerische Beziehung zwischen Kugelkonstante und maximaler Spaltweite ε angeben. In der Abb. 2 ist die experimentell erhaltene Kurve $k = f(\varepsilon)$ in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen. Im Gebiet bei Spaltweiten unter 1 mm ist die Funktion $k = f(\varepsilon)$ eine Gerade, also eine reine Potenzfunktion. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten gab folgender Ansatz, der bis zum Maximum von k gültig ist:

$$k = 1,40 \varepsilon^{(2,5 - 1,6 \varepsilon/D)} \quad [7]$$

D, ε in mm eingesetzt.

Gl. [7] ist eine Zahlenwertgleichung, da der Zahlenfaktor nicht dimensionslos ist. Für Spaltweiten unter 1 mm können wir den Subtrahenden im Exponenten vernachlässigen und dann Gl. [7] in Form einer Größen-gleichung mit dimensionslosem Zahlenfaktor schreiben, wobei wir an Stelle von k die allgemeinere Größe C nach Gl. [2] wählen wollen. Es gilt:

$$C = 0,0571 g D^{-0,5} \varepsilon^{2,5} \quad [8]$$

Zur Aufstellung der Gl. [7] wurden Protokolle der Prüfung von Höppler-Viskosimetern bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt aus der Zeit von 1935–1945 benutzt. Ein Nachweis der Gültigkeit der Beziehung wurde an zwei Geräten geführt, bei denen die Durchmesser der Kugeln und der Fallrohre sehr genau ausgemessen und die Kugelkonstanten sorgfältig bestimmt waren. In der Tab. 2 sind die Meßwerte für eines der Geräte zusammengestellt:

Tabelle 2
Prüfung der Gleichung [7] an einem Höppler-Viskosimeter. Fallrohrdurchmesser 15,935 mm

maximale Spaltweite ε mm	experiment. Kugelkonst. k	berechnete Kugelkonst. (Gl. [7]) k_b	Prozentuale Abweichung $\frac{k_b - k}{k} 100$
0,1294	0,00858	0,008659	+ 0,9
0,2444	0,0433	0,04278	— 1,2
0,3041	0,0738	0,07403	+ 0,3
0,6849	0,548	0,5578	+ 1,8
1,552	3,97	3,924	— 1,1
4,134	28,2	27,15	— 3,7

Die Abweichungen der berechneten gegen die gemessenen Werte der Kugelkonstanten gehen nicht über $\pm 5\%$ hinaus.

Das Problem der Spaltströmung um eine Kugel, die sich zentrisch in einem nur wenig weiteren Zylinderrohr bewegt, ist von Duffing (4) rechnerisch behandelt worden. Unter Benutzung der Schreibweise dieser Arbeit läßt sich aus der Rechnung von Duffing für die Konstante C nach Gl. [2] folgender theoretischer Ausdruck angeben:

$$C_D = \frac{2g r^{0,5}}{9 (4,721 r + 2,257 \varepsilon)} \varepsilon^{2,5}. \quad [9]$$

Wir finden auch hier die Kugelkonstante C proportional der 2,5. Potenz der Spaltweite ε wie in Gl. [8]. Der Faktor vor $\varepsilon^{2,5}$ ist bei kleinen ε -Werten (dem Gültigkeitsbereich der Ableitung von Duffing) nahezu konstant; so findet man, daß er sich beim Höppler-Viskosimeter für ε zwischen 0 und 1 mm nur um 3% ändert.

Die empirisch gefundene Näherungsgleichung [7] erfaßt zufällig die Veränderung des Faktors von $\varepsilon^{2,5}$ und stellt deshalb auch die Meßwerte besser dar als Gl. [8]. Bestimmt man aus Duffings Gl. [9] unter Berücksichtigung von Gl. [3] die Kugelkonstante k für eine Spaltweite 1 mm bei einem Fallrohr von 16 mm Durchmesser, so findet man – bei senkrechtem Fallrohr und zentrischer Kugel–

$$k = 1,57 \varepsilon^{2,5}.$$

Der Zahlenwert 1,57 ist in diesem Fall nur 10% größer, als er experimentell im geneigten Höppler-Fallrohr entsprechend Gl. [7] gefunden wurde.

Mit dem gleichen Problem der Abhängigkeit der Kugelkonstante von der Spaltweite (bzw. d/D) befaßt sich eine Arbeit von Landt (5). Landt geht von der Strömung durch den Ringspalt zwischen zwei konzentrischen Zylindern aus und gelangt zu ähnlicher Darstellung, wenn auch nicht zu den gleichen Aussagen wie die vorliegende Untersuchung. Seine Gl. [18] ist identisch mit unserer Gl. [8], nur der Zahlenfaktor ist um 6% niedriger angegeben. Benutzt man die in Tab. III bei Landt angeführten Zahlenwerte, so findet man bei kleiner werdender Spaltweite immer größere Abweichungen gegen die Gl. [8]; es liegt die Vermutung nahe, daß die dortige Angabe der Fallrohrdurchmesser nicht auf 0,001 mm genau ist.

3. Einfluß des Neigungswinkels auf die Kugelkonstante

Es soll nun der Einfluß verschiedener Neigungswinkel auf die Fallgeschwindigkeit der Kugeln betrachtet werden. Die einfachste Annahme über den Winkeleinfluß ist die, daß die Fallgeschwindigkeit der Kugel sich proportional der treibenden Kraft, die mit $\cos \alpha$ abnimmt, verlangsamt. Die der Fallgeschwindigkeit reziproke Laufzeit t zwischen den Meßmarken müßte also mit $1/\cos \alpha$ anwachsen und demnach gelten

$$t \cdot \cos \alpha = \text{const.} \quad [10]$$

Für das Rolling-Ball-Viscometer wird diese Beziehung allgemein als gültig angenommen, im Höppler-Fallrohr ist sie aber nur bei kleinen Kugelkonstanten erfüllt. Bei Kugelkonstanten über $k = 0,5$ be-

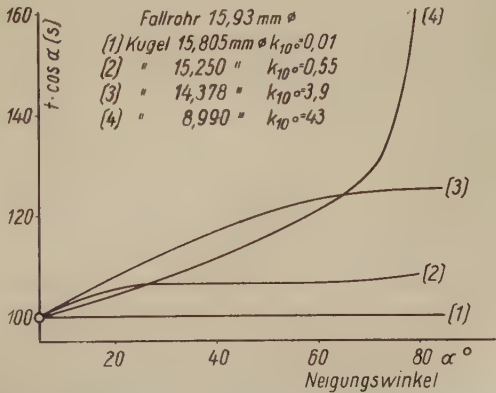


Abb. 3. Änderung des Produktes aus Kugelfallzeit t mit dem $\cos$ des Neigungswinkels α in Abhängigkeit vom Neigungswinkel

obachten wir ein stärkeres Anwachsen der Kugellaufzeit, als der Abnahme der treibenden Kraft entspricht. In Abb. 3 sind experimentelle $t \cos \alpha$ -Werte über dem Neigungswinkel für vier verschieden große Kugeln aufgetragen, und zwar wurde des besseren Vergleiches wegen der Wert $t \cos \alpha$ bei 5° Neigung willkürlich gleich 100 gesetzt. Bei der größten Kugel ($k = 0,01$ bei 10°) ist die Beziehung streng erfüllt, die zweite Kugel ($k = 0,55$) zeigt bei kleinen Neigungswinkeln einen Anstieg des Produktes um einige Prozent, oberhalb $\alpha = 20^\circ$ ist Gl. [10] erfüllt. Für die Kugel mit der Konstante 3,9 wird die Gl. [10] erst bei 70° gültig, bei der kleinen Kugel mit $k = 43$ ist die Gültigkeit auch bei 85° noch nicht erreicht.

4. Bewegung der Kugeln im Fallrohr: Rollen und Gleiten

Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim amerikanischen Rolling-Ball-Viscometer, wo die Kugeln vorwiegend an der Fallrohrwand entlangrollen, beobachten wir beim Höppler-Viskosimeter, daß die Kugeln gleiten und sich sogar entgegen der Bewegungsrichtung drehen können. In der Literatur finden sich über den Bewegungszustand der Kugeln im geneigten Fallrohr nur wenig Aussagen. Block (6) beobachtete beim Rolling-Ball-Viscometer den Übergang vom Rollen zum Gleiten. Nach der von ihm benutzten Methode, den Bewegungszustand mit Hilfe feiner Tuschepunkte, die auf die Oberfläche der Kugel aufgebracht wurden, zu verfolgen, wurde auch hier der Bewegungszustand der Kugeln in einem Fallrohr gleichen Durchmessers (16 mm) und gleicher Art nur größerer Länge (500 mm) untersucht. Es wurde beobachtet, wie die Zahl der Umdrehungen der Kugel mal deren Umfang mit dem zurückgelegten Wege übereinstimmte. Bei der Messung wurde der Neigungswinkel des Fallrohres und die Kugelgröße variiert; dank der größeren Länge konnten auch Bewegungszustände in der Nähe des Gleitens gut erfaßt werden.

In der Abb. 4 ist der Bewegungszustand der Kugeln im Höppler-Fallrohr in Abhängigkeit von Kugelgröße und Neigungswinkel aufgetragen: Die oberste Linie stellt die Grenzlinie dar, oberhalb der wir reines Vorwärtsrollen finden. Beim Höppler-Viskosimeter (es sind wieder die Kugeln des Kugelsatzes nach Entwurf DIN 53015 eingezeichnet) fallen nur die drei großen Kugeln in den Bereich reinen Vorwärtsrollens. Bei den Kugeln um das Durchmesserverhältnis

$d/D = 0,5$ herum haben wir den Zustand reinen Rollens sogar bei 85° Neigung noch nicht erreicht.

Die stark ausgezogene Linie stellt den Zustand reinen Gleitens dar. Es ist noch die Kurve eingetragen, für die der Rollanteil an

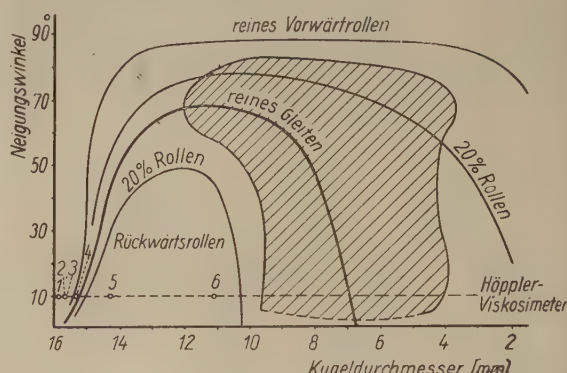


Abb. 4. Bewegungszustand (Rollen - Gleiten) der Kugeln im Höppler-Fallrohr als Funktion von Kugeldurchmesser und Neigungswinkel

der Bewegung 20% beträgt. Die Angabe 20% Vorwärtsrollen bedeutet, daß die Kugel sich um den Winkel $2\pi \cdot 20/100$ gedreht hat, wenn der Mittelpunkt der Kugel die Strecke $2\pi r$ zurücklegt. Im Gebiet unterhalb der Linie reinen Gleitens drehen sich die Kugeln entgegen der Bewegungsrichtung. Die Linie für 20% Rückwärtsrollen ist ebenfalls eingezeichnet. Es ist zu sehen, daß die beiden kleinsten Kugeln des Höppler-Viskosimeters im Gebiet des Rückwärtsrollens liegen.

Die großen Kugeln etwa mit Durchmessern über 15 mm durchlaufen die Bewegungszustände von Rückwärtsrollen über Gleiten zum Vorwärtsrollen in einem sehr kleinen Winkelbereich, die Kugeln zwischen 4 bis 12 mm Durchmesser hingegen ändern ihren Bewegungszustand bei Neigungswinkeln bis 70° außerordentlich wenig. Kugeln mit kleinerem Durchmesser als 7 mm zeigen die Erscheinung des Rückwärtsrollens nicht mehr. Ein Vergleich der Messungen der Winkelabhängigkeit der Fallzeit und des Bewegungszustandes zeigt, daß die Beziehung [10] $t \cdot \cos \alpha = \text{const}$ stets dann erfüllt ist, wenn die Kugeln rein vorwärts rollen ohne zu gleiten.

5. Dimensionslose Darstellung des Zusammenhangs der Variablen beim Fallkugelviskosimeter

Es ist bis heute noch nicht gelungen, aus den Abmessungen des Fallkugelviskosimeters mit geneigtem Fallrohr die Fallgeschwin-

digkeit einer Kugel bei gegebener Viskosität zu berechnen, man begnügt sich daher mit dimensionsanalytischen Betrachtungen der Zusammenhänge zwischen den Variablen. Der älteste dimensionsanalytische Ansatz stammt von Hersey (7) und führt auf Gl. [1], wenn ein der Kugelkonstante k entsprechender Faktor als konstant angesehen wird. Wobser (8) befaßt sich mit der Anwendung des Höppler-Viskosimeters für die Messung der Viskosität von Gasen, behandelt also im wesentlichen die Verhältnisse bei sehr kleinen Spaltweiten zwischen Kugel und Fallrohr, ein Gebiet, das in der vorliegenden Arbeit nur am Rande zur Geltung kommt. Neben der schon erwähnten Arbeit von Block (6) ist besonders eine Arbeit von Hubbard und Brown (9) zu nennen. Aus dimensionsanalytischen Betrachtungen heraus geben die letztgenannten Verfasser folgende Gleichung für das Fallkuglviskosimeter an, die mit den in dieser Arbeit gewählten Abkürzungen lautet:

$$\eta = \frac{5\pi}{42} \left[\frac{r^2 g \cos \alpha}{v} (\varrho_k - \varrho_f) \right] Co (1 + d/D). \quad [11]$$

Der in eckige Klammern gesetzte Teil von Gl. [11] ist bis auf einen Faktor das Stokesche Fallgesetz Gl. [5]. Der von Hubbard und Brown Korrelationsfaktor genannte Faktor Co wird von den Autoren graphisch dargestellt und seine Unabhängigkeit von der Fallrohrweite experimentell bewiesen.

Von den Ergebnissen der Arbeit von Hubbard und Brown soll noch ein Punkt herausgegriffen werden, der beim Kugelfallviskosimeter im allgemeinen wenig beachtet wird. Es handelt sich um die der Hagenbachkorrektur beim Kapillarviskosimeter entsprechende kinetische Energiekorrektur bei Annäherung an die Turbulenzgrenze. Hubbard und Brown finden, daß die Konstante C in Gl. [2] bei Reynolds-Zahlen der Größe 10 ab nicht mehr konstant bleibt, sondern sich mit der Reynolds-Zahl ändert. Für die Reynolds-Zahl Re setzen die Verfasser den Ausdruck an:

$$Re = \frac{\varepsilon u}{v} \quad [12]$$

$\varepsilon = D - d$ die maximale Spaltweite
 $u =$ die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Sichelspalt
 $v = \eta/\varrho$ die kinematische Viskosität.

Die einfachen Gl. [1] und [2] sind also nur anwendbar, wenn die Re -Zahl nach Gl. [12] sicher unter 10 liegt. Bei der größten Kugel des Höppler-Viskosimeters erreicht man bei sehr kleinen Viskositäten (unter 0,5 cP) bereits die Grenze.

Ohne Kenntnis der Arbeit von Hubbard und Brown sind wir zu einer dimensionslosen Darstellung für das Kugelfallviskosimeter gelangt, die kurz erläutert werden soll. Wir haben den Versuch gemacht, die Kugelkonstante C nach Gl. [2] für das Höppler-Fallrohr über dem Durchmesser Verhältnis d/D aufzutragen. Die Kugelkonstante C läßt

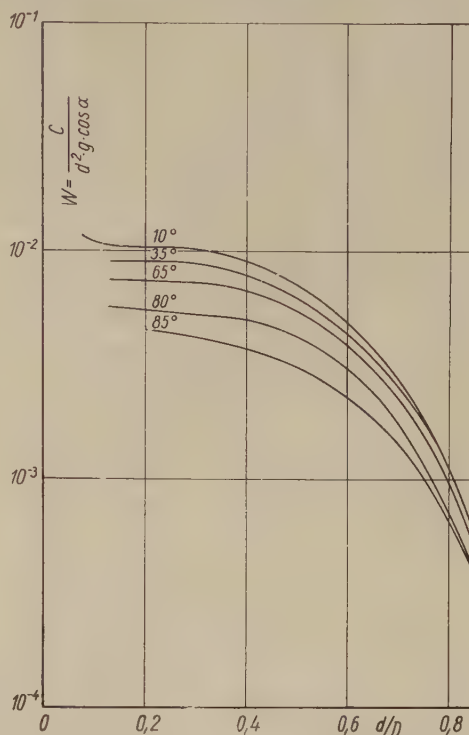


Abb. 5. Dimensionslose Darstellung des Zusammenhanges der Variablen beim Kugelfall-Viskosimeter für Durchmesser Verhältnisse d/D unter 0,85. Die Kurven sind aus Messungen mit einem Höppler-Fallrohr erhalten

sich durch Division mit der theoretischen Kugelkonstante nach dem Stokeschen Gesetz aus Gl. [6] dimensionslos machen. Diese neue Größe $C/r^2 g \cos \alpha$ wird W genannt; sie ist in Abb. 5 für das Höppler-Fallrohr für Durchmesser Verhältnisse bis 0,85 aufgetragen. Es erscheint der Neigungswinkel als Parameter. Bei kleinen Durchmesser Verhältnissen wird ein fast horizontaler Verlauf der W -Werte gefunden, es gilt annähernd das Stokesche Gesetz, das in dieser Darstellung als Horizontale erscheint. Nach größeren Durchmesser Verhältnissen hin laufen die W -Werte für die einzelnen Winkel in eine Kurve zusammen, Abb. 6 zeigt den Bereich $d/D = 0,84$ bis 1. Ob diese für das Höppler-Fallrohr aufgestellte Beziehung auch bei an-

deren Fallrohrweiten gilt, läßt sich nur experimentell entscheiden. Zum Beweis der allgemeineren Gültigkeit lassen sich die Versuche von Hubbard und Brown mit Fallrohren zwischen 6 und 10 mm Durchmesser heranziehen, die in Abb. 6 eingetragen sind und gut in die Darstellung hineinpassen.

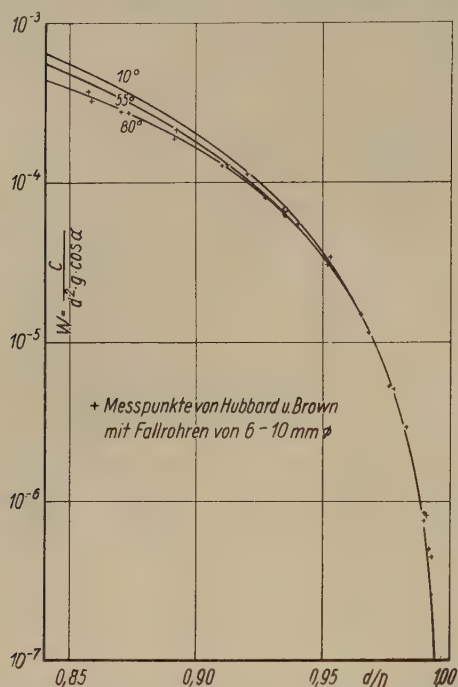


Abb. 6. Wie Abb. 5. Es ist der Bereich $d/D = 0,84-1,0$ dargestellt. Eingezeichnet sind Meßpunkte mit Fallrohren kleineren Durchmessers als 16 mm

Ebenso liegen eigene Meßwerte mit anderen Fallrohrweiten und solche anderer Autoren gut auf der Kurve.

Unsere Darstellung und die von Hubbard und Brown sind praktisch identisch (mit der Ausnahme, daß der Einfluß des Neigungswinkels auf den Korrelationsfaktor bei Hubbard und Brown nicht berücksichtigt wird). Es gilt:

$$W = \frac{5\pi}{42} \cdot C_0 (1 + d/D). \quad [13]$$

Die für Spaltweiten bis $\varepsilon = 1$ mm gültige Gl. [8] für die Kugelkonstante C können wir verallgemeinern und auf andere Neigungswinkel und Fallrohrweiten anwenden und erhalten:

$$C = z g \cos \alpha D^{-0,5} \varepsilon^{2,5}. \quad [14]$$

Der Zahlenfaktor z ist eine Funktion von D und läßt sich aus der graphischen Darstellung Abb. 5/6 berechnen. Einige Zahlenwerte für z sind nachfolgend angegeben:

D (cm)	1,6	1,2	0,8
z	0,0580	0,0565	0,0557

Teil II

6. Beobachtung eines Einflusses des Druckes auf die Kugelkonstante

Im Verlauf von Messungen der Druckabhängigkeit der Viskosität von Ölen, die 1939/40 mit einem in eine Druckkammer eingebauten Höppler-Viskosimeter durchgeführt wurden, wurde folgendes beobachtet: Bei Messung der Viskosität mit verschiedenen großen Kugeln, deren Konstanten bei Atmosphärendruck gegeneinander sorgfältig abgeglichen waren, ergaben bei höheren Drücken Kugeln mit großer Kugelkonstante höhere Viskositätswerte als die mit kleiner Kugelkonstante.

Die Viskosität von Mineralölen nimmt für einen nicht zu großen Druckbereich nach

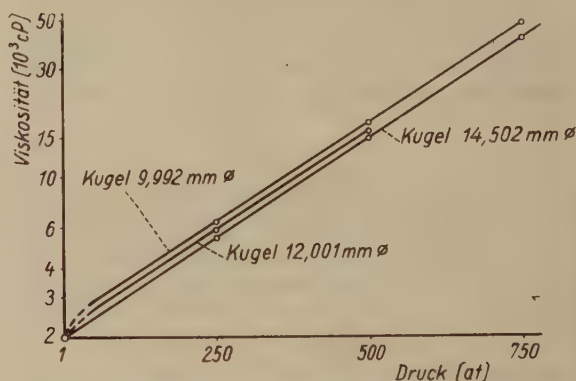


Abb. 7. Messung der Druckabhängigkeit der Viskosität eines Mineralöles bei 20 °C im Höppler-Viskosimeter mit drei verschiedenen großen Kugeln

einer einfachen e -Funktion mit dem Druck zu (10); man erhält also eine Gerade, wenn man die Viskosität logarithmisch über dem Druck für konstante Temperatur aufträgt. In Abb. 7 ist der Verlauf der Viskosität eines Mineralöles mit dem Druck dargestellt, wobei mit drei verschiedenen großen Kugeln gemessen wurde. Obwohl die Kugelkonstanten bei Atmosphärendruck abgeglichen waren, ergaben sich bei jeder Kugel andere Viskositätswerte; dem entsprechen in Abb. 7 drei parallele Geraden (auf der untersten liegt der Punkt bei Atmosphärendruck). Man erhält mit den drei Kugeln bei höheren Drücken nur dann übereinstimmende Viskositätswerte, wenn man annimmt, daß sich die Kugelkonstanten von zwei Kugeln unter dem Einfluß des Druckes geändert haben. Der Betrag dieser Änderung (Verkleinerung) ist bei der Kugel mit größter Kugelkonstante k am höchsten.

Ein Einfluß des Druckes auf die Apparatur konnte nicht die Ursache für die hier

gefundene Erscheinung sein, da ein solcher mit dem Druck zunehmen müßte. Es wurde vielmehr in Vorversuchen festgestellt, daß eine Änderung der Kugelkonstante bereits bei sehr kleinen Drucken stattfindet; oberhalb 50 at bleibt sie auch bei weiterer Drucksteigerung konstant (es wird von einer Konstantenänderung durch Kompression von Kugel und Fallrohr abgesehen, da diese bei Kugeln großer Konstante erst bei Drucken von 1000 at an merklich wird).

Da sich theoretisch kein Anhalt bot für eine Erklärung, warum allseitiger Überdruck einen Einfluß auf die Kugelkonstante haben kann, wurde die Erscheinung zunächst experimentell untersucht.

7. Experimentelles zur Messung der Änderung der Kugelkonstanten

Für den Nachweis der unteren Grenze des Effektes wurde ein spezielles Höppler-Viskosimeter gebaut, bei dem das Fallrohr mit Überdrucken bis zu 5 at belastet werden konnte. Das Gerät hatte eine Vorrichtung zum Einstellen verschiedener Neigungswinkel des Fallrohres. Neben der Feststellung der unteren Grenze des Druckeinflusses sollte auch visuell ermittelt werden, ob sich der Bewegungszustand der Kugeln durch den Druck ändert. Eine Änderung der Kugelkonstanten ließ sich mit der Apparatur leicht nachweisen, nicht dagegen eine Beeinflussung des Bewegungszustandes.

Mit einer später gebauten Apparatur, die Messungen bei Drucken bis 100 at erlaubte, konnten dann alle experimentellen Fragen hinsichtlich des Bereiches und Umfanges der Konstantenänderung geklärt werden. Abb. 8 zeigt die Versuchsanordnung schematisch. Sie ist eine Fortentwicklung für den speziellen Anwendungszweck eines von Fritz und Weber (11) benutzten Viskosimeters für 200 at. In eine Druckkammer (bestehend aus einem Stahlrohr von 34 mm Innendurchmesser und 2 mm Wandstärke) ist ein Höppler-Fallrohr eingebaut. Die Meßmarken sind durch Spulen ersetzt, durch die Hochfrequenz geschickt wird und die eine elektrische Bestimmung der Kugelfallzeit ermöglichen (11). Die Druckkammer ist von einem Doppelmantel umgeben, der von Wasser aus einem Höppler-Thermostaten durchströmt wird. Das Viskosimeter ist drehbar auf zwei Stützen gelagert. An einer Teilscheibe mit Rasten kann eine Reihe fester Neigungswinkel schnell eingestellt werden. Der Druck wird durch eine kleine Spindel-

presse erzeugt und an einem Feinmeßmanometer abgelesen¹⁾.

Die Versuche wurden so vorgenommen, daß zuerst die Laufzeit der Kugeln bei Atmosphärendruck und elf verschiedenen Nei-

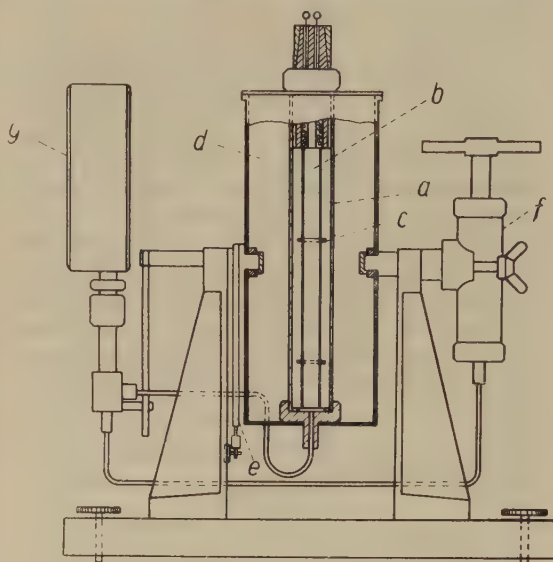


Abb. 8. Schema der Versuchsanordnung für Messungen bis 100 at

- a) Druckkammer
- b) Fallrohr
- c) Meßspulen
- d) Thermostatenmantel
- e) Einstellung des Neigungswinkels
- f) Spindelpresse
- g) Manometer

gungswinkeln zwischen 5 und 85° gemessen wurde, anschließend bei 5, 10, 50 und 90 at Überdruck, danach wieder bei Atmosphärendruck und erneut zur Kontrolle bei 50 at. In einer zweiten Meßreihe wurde der Druck von 1 at gleich auf 90 at gesteigert, dann stufenweise gesenkt, um bei Atmosphärendruck die Kontrollmessung durchzuführen. Bei einer Reihe von Kugeln schlossen sich Messungen bei zehn weiteren Neigungswinkeln an. Es zeigte sich, daß bei den Kugeln mit großer Kugelkonstante die Laufzeiten unter Überdruck wesentlich besser zu reproduzieren waren als bei Atmosphärendruck.

Es wurden im Höppler-Fallrohr Kugeln mit Durchmessern zwischen 15,63 und 2 mm untersucht. In der Apparatur bis 5 at wurden neben Stahlkugeln auch solche aus Glas, Aluminium und Wolfram verwendet. Die Versuchstemperatur betrug im allgemeinen 20 °C,

¹⁾ Die feinmechanischen Arbeiten hat der Techn. Sekretär R. Jugel ausgeführt. Die Physiklaborantin G. Schmidt war an den Messungen beteiligt.

es wurden nur einige Meßreihen bei höherer Temperatur ausgeführt. Es schlossen sich an Versuche mit Fallrohren verschiedener Weite. Als Versuchsflüssigkeiten dienten Öle, deren Viskositäten bei 20° zwischen 1000 und 40 000 cPoise lagen.

8. Ergebnisse der Versuche zur Ermittlung der Änderung der Kugelkonstante durch den Druck

Vor der Behandlung der wichtigsten Versuchsergebnisse soll an einem Beispiel gezeigt werden, wie die Verkleinerung der Kugelkonstante aus den Versuchsdaten berechnet wurde. Es muß vorausgeschickt werden, daß bei allen Versuchen unter Überdruck die Änderung der Viskosität durch den Druck mitgemessen wird und deshalb bekannt sein muß. Für die benutzten Öle sind die Druckkoeffizienten der Viskosität in einer eigenen früheren Arbeit bestimmt worden (12). Mit Hilfe der Beziehung:

$$\eta_p = \eta_1 e^{\alpha(p-p_1)} \quad [15]$$

η_p Viskosität beim Druck p

η_1 Viskosität beim Atmosphärendruck p_1

α Druckkoeffizient der Viskosität

konnte die Viskosität der Öle bei den Versuchsdrucken berechnet werden.

In Tab. 3 ist an zwei Zahlenbeispielen gezeigt, wie die Größe der Konstantenänderung zu berechnen ist. Es handelt sich um Messungen im gleichen Öl mit der gleichen Kugel bei konstanter Temperatur aber zwei verschiedenen Neigungswinkeln.

Tabelle 3

Ermittlung der prozentualen Änderung der Kugelkonstante aus den Meßwerten

Kugel 11,79 mm $\varnothing$ in Fallrohr 15,935 mm. Öl mit 3000 cP bei 20°C

Überdruck	gemessene Fallzeit	berechnete Fallzeit bei Berücksichtigung des Druckeinflusses auf die Viskosität	Änderung der Kugelkonstante in %
at	t_g sec	t_b sec	$\frac{t_g - t_b}{t_b} 100$
Fallrohrneigung 85°			
0	301,4	301,4	Bezugswert 0,0
5	310,2	306,5	1,2
10	315,7	311,9	1,2
50	359,2	358,4	0,2
90	411,5	411,4	0,0
Fallrohrneigung 72°			
0	60,6	60,6	Bezugswert 0,0
5	72,9	61,6	18,4
10	76,4	62,7	21,8
50	87,8	72,1	21,8
90	99,9	82,7	20,7

Unter t_g sind die gemessenen Fallzeiten eingetragen. Die Spalte t_b enthält die Fallzeiten, die mit dem bekannten Druckkoeffizienten aus Gl. [15] errechnet wurden. In der letzten Spalte ist der prozentuale Unterschied der gemessenen gegen die berechneten Laufzeiten eingetragen. Bei 85° Neigung stimmen die berechneten Werte mit den gemessenen (bei einer Versuchsunsicherheit von mindestens $\pm 1,5\%$) überein, nicht dagegen bei 72° Neigungswinkel. Hier finden wir bereits bei 5 at eine erhebliche Zunahme der Fallzeit über die durch die Erhöhung der Viskosität infolge des Druckes bedingte Zunahme hinaus. Von 10 at an erhalten wir eine konstante Abweichung von etwa 21% der gemessenen gegen die berechneten Werte. Die Kugelkonstante ist also durch den Überdruck geändert worden; um die wahre Viskosität unter Druck berechnen zu können, muß die bei Atmosphärendruck gültige Kugelkonstante um 21% verkleinert werden. Auf gleiche Weise wurden alle Meßwerte bestimmt. Sie sind in den folgenden Tabellen als prozentuale Verkleinerung der Kugelkonstanten aufgeführt.

Die Frage, bei welchem kleinsten Überdruck eine Änderung der Kugelkonstante nachweisbar ist, kann mit Messungen mit der Apparatur bis 5 at Überdruck, die in Tab. 4 zusammengestellt sind, beantwortet werden.

Tabelle 4

Prozentuale Änderung der Kugelkonstante bei kleinen Überdrucken

Fallrohr 15,935 mm $\varnothing$. Neigungswinkel 10°. Öl mit 39000 cP bei 20°C

Kugeldurchm. mm	Kugelkonstante k	Überdruck in at				
		0,1	0,5	1,0	2,5	5,0
14,502	3,27	0,3	0,1	0,2	— 0,1	0,1
12,001	26,6	1,9	2,6	3,8	4,9	7,1
9,992	41	5,2	7,0	9,0	12,6	16,1
9,503	43,7	4,5	6,5	8,7	12,7	16,1
8,990	43,5	4,0	6,1	8,1	12,3	16,2
7,990	41,8	3,7	8,4	9,5	15,3	18,5
7,137	38	4,4	—	10,2	14,5	19,1

Man sieht, daß bei Kugeln großer Konstante Überdrucke von nur 0,1 at genügen, um die Kugelkonstante um mehrere Prozent zu ändern. Die Kugel mit 9,50 mm Durchmesser besteht aus Wolfram und fällt doppelt so schnell wie die Kugeln aus Stahl, sie verhält sich aber genau so wie die Stahlkugeln. Kugeln mit Konstanten unter $k = 1$ ergeben keine meßbare Änderung der Kugelkonstante.

Für eine Kugel mit 7,99 mm Durchmesser sind die vollständigen Ergebnisse in Abb. 9 dargestellt. Es ist die Änderung der Konstante über dem Neigungswinkel mit dem

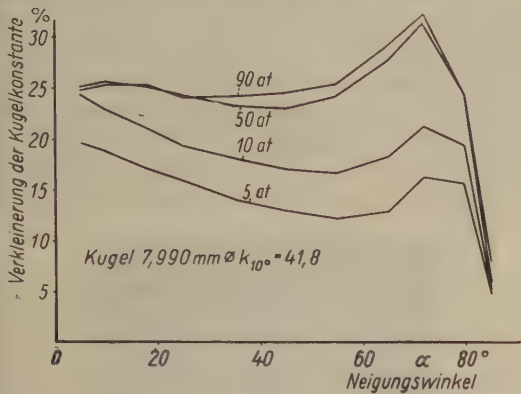


Abb. 9. Prozentuale Verkleinerung der Kugelkonstante durch den Druck für eine Kugel von 7,99 mm Durchmesser in Abhängigkeit vom Neigungswinkel des Fallrohres

Druck als Parameter aufgetragen; bei einer Neigung von nur 5° ist sie bereits sehr groß. Die Kurven für 5 und 10 at laufen bei größeren Neigungswinkeln durch ein Minimum, erreichen bei 70° ein Maximum und sinken bei Annäherung an die Horizontale gegen Null. Die Meßwerte für 50 und 90 at fallen innerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm 3\%$) zusammen. Über einen Winkelbereich bis 50° wird ein nahezu konstanter Effekt gefunden, danach Anstieg zu einem Maximum und Absinken gegen Null. Der Druck, von dem ab eine weitere Konstantenänderung nicht mehr be-

obachtet wird, liegt im allgemeinen unter 20 at; es wurde bei 50 at gemessen, um mit Sicherheit im stabilen Gebiet, wo eine weitere Beeinflussung der Konstante durch den Druck nicht mehr stattfindet, zu arbeiten.

Tab. 5 bringt eine Zusammenstellung der Konstantenänderung durch den Druck bei 50 at in Abhängigkeit von Kugelgröße und Neigungswinkel. Es wurde der Druck 50 at gewählt, weil bei ihm der gesamte Effekt erfaßt wird und bei diesem Druck besonders viele Messungen vorlagen. Die Abhängigkeit der Konstantenänderung vom Neigungswinkel ist ähnlich wie in Abb. 9. Vergleichen wir zwei Kugeln gleicher Konstante, aber verschiedener Größe, so finden wir, daß die kleinere Kugel eine größere Konstantenänderung aufweist. Das Maximum verschiebt sich mit kleiner werdender Konstante zu kleineren Neigungswinkeln hin.

Ein Einfluß der Temperatur auf die beobachteten Erscheinungen konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Einfluß verschiedener Fallrohrweiten auf die Änderung der Kugelkonstante wurde mit Fallrohren von 12, 10 und 8,5 mm Durchmesser untersucht. Eine Entscheidung darüber, ob die Kugelkonstante k oder der W -Wert nach Abb. 5/6 für gleiche Verhältnisse maßgebend ist, konnte nicht getroffen werden, da die experimentellen Werte zwischen den beiden Möglichkeiten liegen. In engeren Fallrohren verschiebt sich das Maximum der Konstantenänderung nach kleineren Neigungswinkeln hin.

Tabelle 5

Prozentuale Verkleinerung der Kugelkonstante durch 50 at Überdruck. Abhängigkeit von Kugelgröße und Neigungswinkel

Fallrohrdurchmesser 15,935 mm. Temperatur 20 °C

Kugeldurchmesser (mm)	14,50	12,70	12,00	9,99	8,99	7,99	7,14	5,55	4,00	1,99
Kugelkonstante k bei 10°	3,27	18,8	26,6	41	43,5	41,8	38	26,7	15,6	3,9
Neigungswinkel:										
5	0,4	6,1	10,9	13,0	24,4	25,2	26,2	21,8	19,2	2,7
10	1,3	6,2	10,8	15,0	24,5	25,7	26,1	23,9	20,4	1,1
18	2,4	6,9	10,8	16,5	23,4	25,2	25,6	23,7	20,4	4,4
25	2,2	6,6	11,2	16,0	22,3	24,4	25,1	23,2	19,6	5,9
35	4,5	8,7	13,8	16,8	22,7	23,4	24,8	22,9	18,6	3,3
45	2,9	10,6	15,2	18,1	21,6	23,2	24,5	23,0	18,5	4,5
55	1,3	10,3	16,0	20,7	22,0	24,4	23,7	22,6	19,7	3,3
65	0,8	9,5	19,3	23,5	24,3	27,9	25,8	24,6	22,0	5,8
72	0,2	13,3	16,0	27,4	28,0	31,7	29,2	27,2	21,4	2,2
80	0,7	6,0	9,1	19,4	23,9	24,5	24,5	17,6	7,1	3,1
85	0,2	1,3	0,9	3,9	7,1	6,2	4,8	0,6	0,5	—

9. Über die Ursache der Änderung der Kugelkonstante durch den Druck

9.1 Aufgleiten der Kugeln

Zunächst muß eine Frage beantwortet werden, welche im Verlauf der Arbeit noch nicht gestellt wurde, nämlich die nach dem Abstand der Kugeln von der Fallrohrwandung während des Ablaufens. Die an der Wandung entlanglaufenden Kugeln lassen sich mit einem gebogenen Gleitschuh vergleichen; die Frage ist, ob die durch Gleitschuhwirkung auftretenden Kräfte bei den langsamen Kugelbewegungen ausreichen, die Kugeln von der Wandung abzuheben. Eine hier nicht näher angeführte Näherungsrechnung hatte ergeben, daß bei Kugeln mit Konstanten größer als $k = 1$ ein Abheben stattfindet. Unabhängig von der Richtigkeit der Rechnung beweist das im nächsten Abschnitt behandelte Auftreten von Kavitationsblasen das Entstehen merklicher Auftriebskräfte um die Kugel.

Bei der Berechnung der Druckverteilung von Gleitschuh und Lager tritt stets das Produkt ηv auf, dem die resultierenden Kräfte proportional werden. Ein Vergleich mit Gl. [2] zeigt unmittelbar, daß hier $\eta v \sim C$ bzw. k ist, wir werden also die größten Auftriebskräfte dann erhalten, wenn die Kugelkonstante groß ist. Die Aufgleitkräfte sind bei gegebener Kugel nicht von der Größe der Viskosität abhängig, da diese nur als Produkt mit der ihr reziproken Fallgeschwindigkeit auftritt. Es geschieht folgendes: Von einer bestimmten Größe der Kugelkonstante an (es ist die Größenordnung $k = 1$) werden die Kugeln beim Ablauf von der Wandung angehoben. Als Folge davon erfahren sie keine Reibung mehr an der Fallrohrwandung und verlieren ihre Rollbewegung. Der sich einstellende Bewegungszustand wird nur noch durch die Schubkräfte in der Flüssigkeit bestimmt.

Sobald die Kugeln aufgleiten und ihre Rollbewegung verlieren, gilt die früher behandelte Gl. [10] $t \cos \alpha = \text{const}$ nicht mehr, da dann die Kugelgeschwindigkeit nicht nur durch die Änderung der Komponente der Fallbeschleunigung beeinflusst wird, sondern auch durch den wechselnden Abstand von der Fallrohrwand.

9.2 Auftreten von Kavitationsblasen

Die Tatsache des Aufgleitens allein genügt noch nicht, die Beeinflussung der Kugelkonstante durch den Druck zu erklären, wenngleich sie eine notwendige Voraussetzung ist

(s. Abb. 4, wo das Gebiet größter Konstantenänderung schraffiert ist. Es liegt beiderseits der Linie reinen Gleitens*). Es kommt noch eine weitere Erscheinung hinzu, die zufällig bei der Messung des Bewegungszustandes der Kugeln erkannt wurde. Dicht hinter der Stelle engster Berührung zwischen Kugel und Fallrohr treten kleine Gasblasen auf. Es handelt sich bei diesen Blasen um eine Kavitationserscheinung, die sich unabhängig vom Luftgehalt der Versuchsflüssigkeit bildet. Beim Höppler-Fallrohr ist der Bereich, in



Abb. 10. Kavitationsblase hinter einer 10 mm-Kugel, die an der Wand eines quadratischen Fallrohres von 16 mm Seitenlänge unter einem Neigungswinkel von 25° abrollt in Siliconöl mit 32500 cP bei 20°C . Das Bild stellt einen Ausschnitt aus der Kugeloberfläche dar, die einzelnen Gasbläschen erscheinen als helle Streifen. Der wahre Durchmesser der Blase liegt bei 0,7 mm

welchem die Blasen auftreten, annähernd elliptisch. Sie bestehen aus mehreren linsenförmigen Einzelblasen, die während des Ablaufens ihre Lage wechseln, aber dem Augenschein nach an Größe und Zahl (bis 10 Einzelblasen) unverändert bleiben. Das Aussehen der Erscheinung entspricht den Kavitationsblasen, die Vogelpohl (13) an einem gläsernen Lagermodell beobachtet hat. Abb. 10 zeigt die Aufnahme einer derartigen Kavitationsblase hinter einer ablaufenden Kugel von 10 mm Durchmesser bei 25° Neigungswinkel. Es gelang wegen der störenden Reflexe nicht, die Aufnahme in einem Höppler-Fallrohr zu machen, wohl aber in einem quadratischen Fallrohr. Entsprechend der geänderten Geometrie ist hier die Umrän-

*) Im II. Teil der Arbeit von Block (6) findet sich auf S. 64 die Vermutung ausgesprochen, daß mit zunehmendem Druck der Bewegungszustand der Kugeln in Richtung verstärkten Gleitens geändert würde und dadurch die Kugelkonstante ebenfalls geändert werden könnte. Block selbst verneint anschließend diese Möglichkeit auf Grund seiner (nicht zutreffenden) Erklärung des Gleitens.

dung des Blasengebietes ein Kreis. Die hellen Streifen sind die einzelnen Gasbläschen. Das Bild stellt einen Ausschnitt aus der Kugeloberfläche dar, der wahre Durchmesser des Blasenkreises liegt bei 0,7 mm.

Das Auftreten der Blasen wurde visuell mit einer stark vergrößernden Uhrmacherlupe beobachtet, mit der sich Strichteilungen von 0,01 mm noch eben auflösen ließen. Die Tab. 6 gibt eine Übersicht, bei welchen Neigungswinkeln im Höppler-Fallrohr Blasen beobachtet werden können.

Tabelle 6

Neigungswinkel des Fallrohres, bei denen Kavitationsblasen beobachtet werden, in Abhängigkeit von der Kugelgröße

Kugel- durchm. mm	Konstante k bei 10°	schwache Blasen Grad	deutliche Blasen Grad	schwache Blasen Grad
14,5	3,27	30—40	40—50	50—70
14	7,2	10—30	30—50	50—80
12,7	18,8	2—10	10—70	70—85
10	41	2—10	10—60	60—80
9	43,5	2—10	10—70	70—85
8	41,8	5—10	10—70	70—80
7,1	38	10—80		
5,5	26,7	10—70		

Bei Kugeln mit kleinerer Konstante als $k = 1$ wurden keine Blasen mehr gefunden, ebenfalls waren keine bei Kugeln unter 5 mm Durchmesser zu beobachten, wenn bei diesen Kugeln Blasen auftreten, so beträgt ihr Durchmesser weniger als 0,1 mm und die Länge der Blasen liegt unter 0,02 mm.

Die Kavitationsblasen lassen sich schon durch kleine Überdrucke stark beeinflussen. Um sie zum Verschwinden zu bringen, sind dann, wenn in Tab. 6 deutliche Blasen vermerkt sind, mehr als 10 at notwendig. In Versuchen, bei denen ein Glasrohr unter Überdruck gesetzt wurde, konnte die Beeinflussung der Blasen verfolgt werden. Schwache Blasen waren bei 10 at vollständig verschwunden, die stärkeren jedoch nicht einmal bei 15 at.

9.3 Änderung des Bewegungszustandes der Kugeln durch den Druck

Im Anschluß an die Versuche über das Verschwinden der Kavitationsblasen mit dem Druck wurde experimentell bewiesen, daß der Druck auch den Bewegungszustand der Kugeln ändert, und zwar im Sinne eines verstärkten Vorwärtsrollens. Abb. 11 zeigt als Beispiel eine derartige Messung an einer Kugel von 9 mm $\varnothing$. Unter Überdruck erreicht die Kugel den Zustand reinen Vor-

wärtsrollens bei kleineren Neigungswinkeln als bei Atmosphärendruck.

Aus der Abb. 11 läßt sich ein Zusammenhang ableiten, der eine Vorausberechnung des Betrages der Konstantenänderung durch den Druck ermöglicht. Der Gedankengang

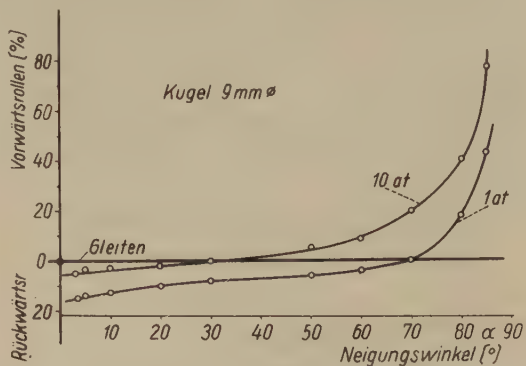


Abb. 11. Änderung des Bewegungszustandes (Rollen-Gleiten) durch 10 at Überdruck

sei an einem praktischen Beispiel erläutert. Die Kugel 9 mm $\varnothing$ hat bei 10° Neigungswinkel unter Atmosphärendruck einen Bewegungszustand, bei welchem man einen Anteil von 13% „Rückwärts-Rollen“ hat; bei 10 at Überdruck aber beträgt dieser Anteil nur noch 3%. Bei Atmosphärendruck erreicht die Kugel den gleichen Bewegungszustand 3% „Rückwärts-Rollen“ für einen Neigungswinkel $\alpha = 63^\circ$. Wir gehen nun zurück auf Abb. 3, in der die $t \cos \alpha$ -Werte nach Gl. [10] der Kugel [Kurve (4) im Diagramm] eingezeichnet sind. Bei $\alpha = 10^\circ$ finden wir $t \cos \alpha = 101,3$; bei $\alpha = 63^\circ$ ist $t \cos \alpha = 122,5$. Die Kugel hat also vom Winkel 10° bis zum Winkel 63° eine Verzögerung durch Wandeneinfluß um $(122,5 - 101,3)/101,3 \sim 21\%$ erfahren. Wenn einem bestimmten Bewegungszustand einer Kugel ein fester $t \cos \alpha$ -Wert zugeordnet ist, kann man folgern, daß der Kugel bei 10° Neigungswinkel und 10 at Überdruck ein $t \cos \alpha$ -Wert von 122,5 zugeordnet ist und die Geschwindigkeit um 21,1% kleiner ist als bei Atmosphärendruck. Tatsächlich wird eine Konstantenänderung von 21,8% gemessen.

Nach dieser Methode berechnete Konstantenänderungen ergaben ziemlich gut mit dem Experiment übereinstimmende Werte, wenn man die recht große Unsicherheit der Messung der Bewegungszustände berücksichtigt. Die eben angedeuteten Überlegungen führen zu der experimentell bestätigten Folgerung, daß bei konstanten $t \cos \alpha$ -Werten (d. h. wenn die Kugel rein vorwärts rollt) keine Konstantenänderung durch den Druck erfolgen kann.

10. Deutung der beobachteten Erscheinung

Die Konstantenänderung durch den Druck läßt sich ausgehend von den folgenden beiden Punkten erklären:

1. Ist im Höppler-Fallrohr die Kugelkonstante k größer als 1, so werden die Kugeln von der Fallrohrwandung abgehoben und laufen in einigem Abstand davon ab, dabei verlieren sie ihre Rollbewegung und fangen an zu gleiten.

2. Hinter der in einigem Abstand von der Fallrohrwandung ablaufenden Kugel ent-

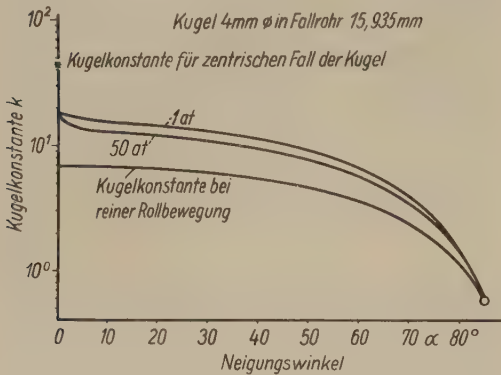


Abb. 12. Experimentelle Kugelkonstanten bei 1 at und 50 at und berechnete Kugelkonstanten für reine Rollbewegung für eine Kugel von 4 mm Durchmesser in Abhängigkeit vom Neigungswinkel

stehen bei Atmosphärendruck Kavitationsblasen, die durch Überdruck beeinflußt und zum Verschwinden gebracht werden.

Eine qualitative Deutung des Vorganges kann am besten an Hand der Abb. 12 vorgenommen werden. Abweichend von den bisherigen Abbildungen ist hier die Kugelkonstante k einer Kugel von 4 mm Durchmesser über dem Neigungswinkel aufgetragen. Ebenfalls abweichend von der bisherigen Betrachtungsweise gehen wir dieses Mal vom Neigungswinkel 85° aus. Bei diesem Neigungswinkel rollt die Kugel (ohne Gleiten) vorwärts und hat eine Konstante $k = 0,6$. Die unterste Kurve stellt die theoretische Kugelkonstante dar, wie sie gemessen würde, wenn die Kugelkonstante mit der Vergrößerung der wirksamen Komponente der Fallbeschleunigung anwachsen würde. Tatsächlich messen wir bei 50 at die wesentlich darüber liegende Kurve, die sich schon im Bereich $k = 1$ von der unteren Kurve löst. Die Kugel gleitet infolge Gleitschuhwirkung auf, gelangt in einen größeren Wandabstand und fällt schneller. Sobald Kavitationsblasen auftreten, wird die Druckverteilung um die

Kugel geändert, sie schwimmt weiter auf und läuft noch schneller ab, die Messung bei Atmosphärendruck ergibt eine höhere Kugelkonstante.

Gehen wir umgekehrt von Atmosphärendruck aus und erhöhen den Druck, so verkleinern sich die Kavitationsblasen; die Auftriebskraft der Kugel wird vermindert, und die Kugel gelangt in eine neue Gleichgewichtslage näher an der Fallrohrwandung, wir erhalten eine kleinere Kugelkonstante. Unter die bei 50 at gemessene Kurve kann die Kugelkonstante nicht absinken. Diese Kurve stellt eigentlich den stabilen Fall bei den großen Kugelkonstanten dar. Bei Atmosphärendruck „schwimmt“ die Konstante und wird von allen Schwankungen des Luftdruckes beeinflußt.

In die Abb. 12 ist ferner die Kugelkonstante für zentrischen Fall der Kugel eingetragen, man sieht, daß bei senkrechtem Fallrohr und Wandberührung die Kugel eine Konstante hat, die etwa in der Mitte zwischen der theoretischen für reine Rollbewegung und der für zentrischen Fall liegt.

Wäre der Einfluß des Wandabstandes auf die Kugelkonstante bekannt, könnte man aus den experimentellen Werten der Kugelkonstanten den Wandabstand der Kugeln berechnen. Setzt man für den Einfluß des Abstandes von der Fallrohrwandung ein Potenzgesetz an, so kommt man zu plausiblen Folgerungen, wenn man als Potenz $1/3$ annimmt. Die Annahme führt bei großen Neigungswinkeln einerseits zu Anhebungen, die den Übergang vom Rollen zum Gleiten erklären können; andererseits werden bei kleinen Neigungswinkeln die Anhebungen nicht so groß gefunden, daß sie experimentell sichtbar werden müßten, was nicht der Fall war. Die Annahme eines derartigen Potenzgesetzes führt auf Zahlenwerte für den Wandabstand, die zumindest in der richtigen Größenordnung liegen dürften. Der Wandabstand bei reiner Rollbewegung ist gleich Null gesetzt, tatsächlich wird er in der Größenordnung eines μ liegen.

Die Zahlenwerte der nachstehenden Tabelle geben die Wandabstände beim Abfließen für die Kugel mit 4 mm Durchmesser in μ an, berechnet mit der Potenz $1/3$.

	Druck	Neigungswinkel					
		2°	10°	35°	55°	72°	80° 85°
Abstand von der Fallrohrwandung in μ	1 at	130	82	47	32	11	0,8 0
	50 at	96	29	18	10	1,9	0,6 0

Von den Feinheiten der beobachteten Änderung der Kugelkonstante mit dem Druck sollen nur zwei Punkte kurz erläutert werden:

1. Das Auftreten eines Maximums bei größeren Neigungswinkeln

Das Maximum der Konstantenänderung rührt daher, daß (wir gehen wieder der Einfachheit halber von der Rollbewegung bei Annäherung an die Horizontale aus) die Kugeln bei Atmosphärendruck sich bei größeren Neigungswinkeln weiter von der Wandung entfernen als unter Überdruck. Im ersten Falle verlieren sie ihre Rollbewegung schneller (s. Abb. 11). Aus der Mechanik ist bekannt, daß die unter der Wirkung der gleichen Kraft reibungsfrei rollende Kugel nur $5/7$ der Geschwindigkeit einer gleitenden Kugel erreicht. Der Verlust an Rollbewegung bedeutet einen Zuwachs an Geschwindigkeit. Ein Teil dieses Geschwindigkeitszuwachses wird kompensiert, wenn die Kugel unter Druck ebenfalls ihre Rollbewegung verloren hat; es bleibt übrig die konstante Veränderung der Konstanten durch die Wirkung der Kavitationsblasen.

2. Durchlaufen eines Minimums der Konstantenänderung bei Überdrucken bis 10 at

Bei den Neigungswinkeln $40-60^\circ$ werden die größten Drucke durch die Gleitschuhwirkung erreicht, ein Überdruck von 10 at ist noch nicht ausreichend, die Kavitationsblasen zum Verschwinden zu bringen, dementsprechend ist noch nicht die volle Konstantenänderung bei diesen Drucken erreicht, während das bei kleinen Neigungswinkeln der Fall ist.

11. Abschließende Bemerkung über die Genauigkeit des Fallkugelviskosimeters

Aus den Ergebnissen der Arbeit läßt sich der Schluß ziehen, daß beim Fallkugelviskosimeter mit geneigtem Fallrohr dann die einfachsten Verhältnisse vorliegen, wenn die Kugeln entlang der Wandung des Fallrohres vorwärts rollen. Dieser Zustand ist anzustreben. Sollen jedoch größere Viskositäten als etwa 1000 cPoise gemessen werden, so kann man die Bedingung nicht einhalten wegen der Länge der Laufzeiten. Die in der Arbeit behandelten Einflüsse des Druckes auf die Kugelkonstante wirken sich in diesem Bereich bei Atmosphärendruck in einer vergrößerten Meßunsicherheit aus.

Hinsichtlich der Genauigkeit des Höppler-Viskosimeters hat sich der erste Befund der PTR immer wieder bestätigt (14): Es gibt einen Bereich maximaler Genauigkeit, der die Kugeln 2-4 des normalen Kugelsatzes umfaßt. Die Zahlenwerte für die Unsicherheit der Messung mit diesen mittleren Kugeln, die von Fritz, Hennenhöfer und Weber (15) angegeben wurden, sind auch heute noch gültig. Das Gebiet kleinster Meßunsicherheit fällt ganz in den Bereich des Vorwärtsrollens. Nach kleineren Spaltweiten und Kugelkonstanten hin wird es begrenzt durch den zunehmenden Einfluß kleinster mechanischer Unvollkommenheiten von Kugel und Fallrohr, die bei Spaltweiten unter 0,2 mm eine vergrößerte Unsicherheit zur Folge haben. Für die Kugeln größter Konstante muß aus den Ergebnissen der Arbeit eine Unsicherheit der Meßwerte von $\pm 3\%$ gefolgert werden. Es empfiehlt sich, große Viskositäten mit dem Höppler-Viskosimeter mit möglichst kleiner Kugelkonstante zu messen und längere Laufzeiten in Kauf zu nehmen, sofern es die Versuchsbedingungen zulassen.

Den Herren Prof. Dr.-Ing. G. Vogelpohl, Dr.-Ing. W. Fritz und Dipl.-Phys. U. Rost danke ich für wertvolle Hinweise, Ratschläge und Diskussionen.

Zusammenfassung

Es wird beim Höppler-Viskosimeter (Fallrohrdurchmesser 16 mm) die Abhängigkeit der Kugelkonstante von der Spaltweite untersucht. Für Spaltweiten bis 1 mm ist im Höppler-Viskosimeter die Kugelkonstante eine Funktion der 2,5. Potenz der Spaltweite, bei Kugeln zwischen 2 und 5 mm Durchmesser ist sie proportional dem Quadrat des Kugelradius, wie beim Stokesschen Fallgesetz. Versuche bei verschiedenen Neigungswinkeln zeigen, daß für den Kugelablauf nicht allein die Änderung der wirksamen Komponente der Fallbeschleunigung maßgebend ist, sondern auch der tatsächliche Bewegungszustand der Kugeln, der Rollen und Gleiten mit allen Zwischenformen umfaßt. Der Bewegungszustand der Kugeln wird beobachtet; es zeigt sich, daß beim Höppler-Viskosimeter nur die größten Kugeln unmittelbar an der Fallrohrwandung vorwärts rollen, in gewissen Bereichen tritt Gleiten ein; bei den kleineren Kugeln wird neben Gleiten sogar ein Rollen entgegen der Bewegungsrichtung beobachtet. Eine für das Höppler-Fallrohr aufgestellte dimensionslose Darstellung des Zusammenhanges der einzelnen Variablen beim Fallkugelviskosimeter erweist sich nach eigenen und fremden Messungen mit verschiedenen weiten Fallrohren als allgemeiner gültig.

Ein starker Einfluß des Druckes auf die Kugelkonstante wird experimentell festgestellt und untersucht. Die Kugelkonstante der Kugeln mit großer Konstante wird durch Überdruck verkleinert (bis maximal etwa 30%). Die Beeinflussung ist schon bei Überdrucken von 0,1 at nachweisbar und vollzieht sich im Druckbereich unterhalb 50 at. Oberhalb 50 at bleibt die Kugelkon-

stante unverändert. Diese Erscheinung läßt sich mit den folgenden Tatsachen deuten:

1. Die Kugeln mit großer Konstante laufen infolge Gleitschuhwirkung in einem gewissen Abstand von der Rohrwand ab, sie gleiten dabei weitgehend (ohne Rollen).
2. Durch die Druckverteilung um die aufgleitende Kugel werden hinter dieser Kavitationsblasen erzeugt.
3. Die Wirkung des Überdruckes besteht in einer Beeinflussung der Kavitationsblasen, die durch Drucke von 10–20 at vollständig zum Verschwinden gebracht werden können. Eine solche Beeinflussung der Blasen bedeutet eine Änderung der Druckverteilung um die Kugel, damit ändern sich auch der Kugelabstand von der Fallrohrwand und die Kugelkonstante.
4. Rollt die Kugel ohne Gleiten entlang der Fallrohrwandung vorwärts, so tritt keine Änderung der Kugelkonstante durch den Druck ein.

Schrifttum

- 1) Flowers, A. E., Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **14**, 565 (1914).
- 2) Höppler, F., Z. tech. Phys. **14**, 165 (1933).
- 3) Stokes, G. G., Trans. Camb. phil. Soc. **8**, 287; **9**, 8 (1850); s. a. Wien-Harms: Hdb. d. Exp. Phys. Bd. IV, Teil 1.
- 4) Duffing, G., Z. angew. Math. Mech. **13**, 366 (1933).
- 5) Landt, E., Zucker **7**, 516 (1954).
- 6) Block, R. B., J. appl. Phys. **11**, 635 (1940); Kritik der Arbeit: Burwell ibid. **12**, 257 (1941); Entgegnung und II. Teil Block ibid. **13**, 56 (1942).
- 7) Hersey, M. D., J. Wash. Acad. Sci. **6**, 525 (1916).
- 8) Wobser, R., Dresden, T.H. Diss. 1940, auch Kolloidbeih. **52**, 165 (1941).
- 9) Hubbard, R. M. und G. G. Brown, Industr. Eng. Chem. (Anal.) **15**, 212 (1943).
- 10) s. den ausführlichen Bericht von M. D. Hersey und R. F. Hopkins: Viscosity of lubricants under pressure. New York 1954: Amer. Soc. Mechan. Engineers.
- 11) Fritz, W. und W. Weber, Z. angew. Chem. **B 19**, 123 (1947).
- 12) Weber, W., Z. angew. Chem. **B 20**, 89 (1948).
- 13) Vogelpohl, G., Forsch. Ing. Wes. **1937**, H. 386.
- 14) s. Höppler, F., Das Höppler-Viskosimeter, Forschungsber. Gebr. Haake, Medingen b. Dresden 1942, Heft 2.
- 15) Fritz, W., J. Hennenhöfer und W. Weber, Öl u. Kohle **39**, 792 (1943).

Diskussion

W. Meskat (Leverkusen): In verschiedenen Industriezweigen, insbesondere bei Spinnlösungen im Gebiet von etwa 500–2000 Poise wird z. B. das Höppler-Viskosimeter zur Bestimmung der sogenannten Anfangsviskosität verwendet. In diesem Gebiet ist die Druckkorrektur – wie wir gesehen haben – nicht mehr vernachlässigbar und daher die ausführlich vorgelegte Arbeit für die Praxis von grundsätzlicher Bedeutung.

J. L. v. Eichborn (Karlsruhe): Sind die Ergebnisse der neueren Untersuchungen von E. Landt (Zucker **7**, 516 [1954]) mit berücksichtigt, welcher im Anschluß an die amerikanische Veröffentlichung und eigene ältere Messungen mit Hilfe dimensionsloser Darstellungen auch systematischen Einfluß der Bewegungsart der Kugel auf eine für die „Kugelkonstante“ aufgestellte Funktion feststellte? Bei rein gleitender Bewegung der Kugel ist die Anwendung der Wandeinflußtheorie von Faxen zum Stokes-Oseenschen Fallgesetz angebracht, die streng genommen erst bei unendlich großem Zylinderwandabstand/Kugelradius-Verhältnis zur Stokesschen bzw. Oseenschen Fallgeschwindigkeit führt.

W. v. Engelhardt (Hannover): In der Erdölindustrie wird die Viskosität natürlicher Rohöle unter Lagerstättenbedingungen (d. h. bei Drucken bis zu einigen 100 Atmosphären) mit einem Kugelfallviskosimeter bestimmt, das in Unkenntnis des hier geschilderten Druckeffektes bei normalem Druck geeicht wird. Ich möchte fragen, ob sich die hier vorgetragenen Befunde für entsprechende Korrekturen an diesem Viskosimeter verwenden lassen und welche Abweichungen zu erwarten sind. Die Viskositäten der Rohöle liegt zwischen einigen cP und etwa 200 cP.

Schlußwort:

W. Weber-Braunschweig: Antwort zur Frage v. Eichborn (nachträglich): Auf die Arbeit von Landt wird am Ende des Abschnitts 2 der erweiterten Fassung des Vortrages eingegangen. Landt gelangt zu etwas anderen Aussagen als die eigene Arbeit, so ist das in der Frage erwähnte Faxensche Gesetz für den Wandeinfluß nicht allgemein bei gleitender Bewegung gültig, sondern nur bei kleinen Durchmesser-Verhältnissen. Ein Einfluß des Bewegungszustandes auf das Potenzgesetz für die Kugelkonstante ist vorhanden und aus den im Abschnitt 2 gegebenen Daten abzuleiten.

Zu v. Engelhardt: Man kann als Anhaltswert angeben, daß bei Viskositäten unter 1000 cP kein Einfluß des Druckes auf die Kugelkonstante vorhanden ist.

Aus den Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Das Reibungsgesetz der strukturviskosen Flüssigkeit*)

Von H. Giesekus

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 17. November 1955)

Einleitung

Fast alle Stoffgesetze der Physik – z. B. in der Elektrodynamik die Leitfähigkeitscharakteristik, die Elektrisierungs- und Magnetisierungskurve; in der Optik das Dispersions-, Absorptions- und Emissionsspektrum; in der Thermodynamik die Zustandsgleichung – sind Beziehungen zwischen Skalaren oder Vektoren. Nur die Gesetze, welche die Verformung und Verformungsgeschwindigkeit der Festkörper und Flüssigkeiten unter dem Einfluß von mechanischen Spannungen beschreiben, sind Beziehungen zwischen Tensoren. Dadurch ist ihre gegenüber den andern Gesetzen im allgemeinen wesentlich kompliziertere Struktur und infolgedessen schwierigere Analysierbarkeit bedingt. Doch bieten sich andererseits bei derartigen Beziehungen Untersuchungsmethoden an, für die gerade der Tensorcharakter der verknüpften Größen von wesentlicher Bedeutung ist, solche Methoden nämlich, die aus der Invarianz der betreffenden Gesetze gegen gewisse Transformationen und dem Verhalten der darin auftretenden Größen gegenüber diesen Transformationen Schlüsse auf die Form des Gesetzes ermöglichen.

Mit Hilfe derartiger Betrachtungen – der sogenannten gruppentheoretischen Methode der Quantentheorie – kann man z. B. die Ordnung der Mehrelektronenspektren nach Multiplettsystemen, die Aufspaltung der Terme in elektrischen oder magnetischen Feldern, die Auswahlregeln für die möglichen Übergänge usw. ohne Zuhilfenahme irgendwelcher spezieller Kenntnisse erfassen. In der Elastizitätstheorie kann man auf ähnliche Art und Weise damit die für die verschiedenen Symmetriegruppen nicht verschwindenden Kristallelastizitätskonstanten, sowie die zwischen diesen bestehenden Relationen ganz allgemein bestimmen.

Wir wollen im folgenden derartige Invarianzbetrachtungen für das Reibungsgesetz

der strukturviskosen Flüssigkeit durchführen, d. i. derjenigen Stoffklasse, bei der eine Verknüpfung lediglich zwischen den Tensoren der Spannung und der Verzerrungsgeschwindigkeit vorliegt. Erscheinungen wie Viskoelastizität, Thixotropie usw. sind hiermit also nicht erfaßbar. Substanzen mit derartigen Eigenschaften werden nur bezüglich ihres quasistationären Verhaltens gekennzeichnet, d. h. bezüglich solcher Vorgänge, deren Änderungsgeschwindigkeiten im Vergleich zur Geschwindigkeit der Relaxationsvorgänge klein sind.

Das Reibungsgesetz der so definierten strukturviskosen Flüssigkeit wird im folgenden als eine Beziehung zwischen dem Spannungstensor und dem vollständigen Tensor der Verzerrungsgeschwindigkeit – nicht nur seinem symmetrischen Teil, dem Deformationsgeschwindigkeitstensor – angesetzt. Daraus ergibt sich, daß außer den von M. Reiner unter ähnlichen Voraussetzungen gefundenen drei Viskositätsfunktionen im allgemeinen noch neun weitere Funktionen auftreten, welche die Wechselwirkung von Deformation und Rotation kennzeichnen.

Derartige Invarianzbetrachtungen sind ihrem Wesen nach natürlich nur imstande zu zeigen, daß solche Funktionen auftreten können, nicht aber, in welchen Fällen sie auch wirklich auftreten. Deshalb wird im zweiten Teil das allgemeine Reibungsgesetz einer einfachen Modellflüssigkeit, der von W. und H. Kuhn, A. Peterlin u. a. schon mehrfach untersuchten Hantelsuspension explizit berechnet. Dabei ergibt sich, daß dieses Gesetz bereits nahezu alle Terme enthält, die auf Grund der vorgenannten Betrachtungen überhaupt auftreten können.

I. Die allgemeine Form des Reibungsgesetzes

Das allgemeine Reibungsgesetz der (relaxationsfreien) strukturviskosen Flüssigkeit ist von der Form:

$$\sigma_{ik} = f_{ik}(v_l, m),$$

*) Vortrag, gehalten auf der wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung e. V. in Bad Oeynhausen am 20. 10. 1955.

bzw. in extensiver Schreibweise¹⁾

$$\sigma = f(\nabla v). \quad [1]$$

Hierin bedeuten σ bzw. σ_{ik} den Spannungstensor und ∇v bzw. $v_{i,m} = \frac{\partial v_i}{\partial x_m}$ den Tensor der Verzerrungsgeschwindigkeit. Es sollen nur solche Beziehungen zugelassen werden, die einen symmetrischen Tensor liefern, da σ , wie aus einem allgemeinen Satz der Kontinuumsmechanik folgt, dieser Bedingung genügen muß²⁾.

§ 1. Die Invarianz gegen starre Rotation

Die Erfahrung lehrt, daß die Form des Reibungsgesetzes gegen starre Rotation invariant ist³⁾. Hingegen ist ∇v bezüglich einer solchen Rotation nicht invariant, sondern transformiert sich nach der Beziehung

$$\nabla v = \nabla v' + \Omega, \quad [2]$$

in der Ω die Rotationsgeschwindigkeit des gestrichenen Koordinatensystems gegenüber dem ungestrichenen bedeutet. Somit kann ∇v nur in der Verbindung

$$\nabla v - \Omega^* \quad [3]$$

im Reibungsgesetz vorkommen, wo Ω^* einen Tensor bedeutet, der sich genau wie ∇v nach Gl. [2] transformiert. Ω ist ein antisymmetrischer Tensor, folglich genügt es, wenn Ω^* antisymmetrisch ist. Als einziger Tensor dieser Art, der aus dem rotationsinvarianten Teil von ∇v abgeleitet werden kann, besteht die Rotation des Hauptachsensystems des Deformationsgeschwindigkeitstensors

$$e = \frac{1}{2} (\nabla v + v \nabla); \quad e_{ik} = \frac{1}{2} (v_{i,k} + v_{k,i}). \quad [4]$$

¹⁾ Wir wollen im folgenden diese beiden gleich gebräuchlichen Darstellungsweisen nebeneinander benutzen, da abwechselnd die eine oder andere von Vorteil ist. Doch soll in der Notierung des Tensorkalküls stets an rechtwinklige Koordinatensysteme gedacht werden, so daß sich eine Unterscheidung von kovarianten und kontravarianten Koordinaten durch untere und obere Indizes erübrigt.

²⁾ Die strenge Gültigkeit dieses Satzes ist allerdings an die Voraussetzung geknüpft, daß ein echtes Kontinuum vorliegt und infolgedessen der Grenzübergang zu unendlich kleinen Volumenelementen durchführbar ist. Dies ist schon bei normalen Flüssigkeiten etwas problematisch [vgl. dazu z. B. A. Sommerfeld (1)] und erst recht bei rheologischen Substanzen mit größeren Strukturelementen. Doch können wir uns jedenfalls auf die Erfahrung berufen, welche sicherstellt, daß obige Symmetriebedingung für die praktisch vorkommenden Fälle stets in hinreichender Näherung erfüllt ist.

³⁾ Auch dieser Satz kann nicht unbedingt gelten, denn durch extreme Rotationsgeschwindigkeiten kann eine Flüssigkeitsstruktur sicher verändert werden. Sein Gültigkeitsbereich wird indessen mit demjenigen der oben genannten Symmetriebedingung größenordnungsmäßig zusammenfallen, so daß er keine wesentliche Einschränkung über die vorhergehende hinaus darstellt.

Für diesen gilt nämlich zu dem Zeitpunkt, wo beide Systeme gerade zur Deckung kommen:

$$\dot{e} = \dot{e}' + (\Omega \cdot e - e \cdot \Omega). \quad [5]$$

Unter allen möglichen mit Ω rotierenden Systemen existiert eins, welches, wenn $e = e'$ im Hauptachsensystem gegeben ist, $\dot{e}'$ gleichfalls auf Diagonalform bringt, so daß also das Hauptachsensystem relativ zu diesem System ruht. Das so bestimmte Ω kennzeichnet aber offenbar gerade diejenige Rotation, welche die gesuchte Rotation des Hauptachsensystems beschreibt, so daß für die Nichtdiagonalglieder im Hauptachsensystem des Tensors e die Beziehung

$$\dot{e} = \Omega^* \cdot e - e \cdot \Omega^* \quad [6]$$

gelten muß. Das sind gerade drei Bedingungsgleichungen für die drei unabhängigen Komponenten von Ω^* , aus denen man diesen Tensor leicht berechnen kann:

$$\Omega^* = \begin{pmatrix} 0 & \dot{e}_{12} & \dot{e}_{13} \\ \dot{e}_{12} & 0 & \dot{e}_{23} \\ \dot{e}_{13} & \dot{e}_{23} & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} e_2 - e_1 & e_3 - e_1 \\ e_1 - e_2 & e_3 - e_2 \\ e_1 - e_3 & e_2 - e_3 \end{matrix} \quad [7]$$

Aus Gl. [5] und [6] ersieht man, daß für irgendein mit Ω rotierendes System wirklich

$$\Omega^{*'} = \Omega^* - \Omega \quad [8]$$

gilt, so daß

$$\nabla v^* = \nabla v - \Omega^* \quad [3a]$$

der ∇v zugeordnete, gegen starre Rotation invariante Tensor ist und das Reibungsgesetz [1] somit von der Form

$$\sigma = f(\nabla v - \Omega^*) = f(\nabla v^*) \quad [9]$$

sein muß.

Wie wir sehen, bedingt die Forderung der Invarianz des Reibungsgesetzes gegen starre Rotation bereits eine Auszeichnung des Deformationsgeschwindigkeitstensors. Diese ist aber nicht identisch mit der bisher durchweg gemachten Annahme, daß nur er allein in das Reibungsgesetz eingeht. Allerdings folgt daraus noch weiter, daß nur solche Terme im Reibungsgesetz vorkommen dürfen, die bei verschwindendem e , d. h. wenn ∇v eine reine Rotation beschreibt und ∇v^* damit nicht mehr definiert ist, gleichfalls verschwinden.

§ 2. Die Invarianz gegen orthogonale Transformationen

Wir entwickeln nun das Reibungsgesetz um die Stelle $e = 0$ herum in eine Potenzreihe. Die Voraussetzungen dafür sind analog den Bedingungen für die Entwicklung skalarer Funktionen und sind für physikalische Gesetze durchweg gegeben, wenn der betreffende Vorgang stetig und mit stetiger Tangente abläuft⁴⁾. Wir finden so:

$$\sigma_{ik} = \alpha_{ik}^{(0)} + \alpha_{ik\lambda\mu}^{(1)} v_{\lambda,\mu}^* + \alpha_{ik\lambda\mu\nu\rho}^{(2)} v_{\lambda,\mu}^* v_{\nu,\rho}^* + \dots \quad [10]$$

⁴⁾ Das Phänomen der Fließfestigkeit kann z. B. auf diese Weise nicht ohne weiteres mit erfaßt werden, da hierbei in $e = 0$ eine Singularität auftritt.

Über doppelt auftretende griechische Indizes ist hier und im folgenden, wie im Tensorkalkül üblich, stets summiert zu denken. Die Entwicklungskoeffizienten $\alpha_{iklm}^{(n)}$ stellen hier eine Folge von Tensoren $2(n+1)$ -ter Stufe dar. Für sie gelten wegen der Symmetrie von σ_{ik} und der Vertauschbarkeit der Indizespaare in den Produkten von $v_{l,m}^*$ noch gewisse Symmetriebedingungen.

Diese Gleichung stellt, abgesehen von den oben genannten in der Praxis wohl stets erfüllten Bedingungen, die allgemeinste Form des Reibungsgesetzes der strukturviskosen Flüssigkeit dar. Sie schließt ein anisotropes Verhalten bezüglich fester Vorzugsrichtungen ein, etwa auf Grund einer Art kristalliner Struktur oder infolge des Einwirkens z. B. elektrischer oder magnetischer Felder. Bestehen hierbei gewisse Symmetrien, so wird dadurch die Zahl der unabhängigen Komponenten in den Tensoren $\alpha_{iklm}^{(n)}$ weiter verringert, analog wie es bei den Kristallelastizitätskonstanten der Fall ist.

Im folgenden soll indessen von einer derartigen Anisotropie des Raumes abgesehen werden, und es soll gefragt werden, wie das allgemeinste Reibungsgesetz aussieht, welches gegen orthogonale Transformationen des Raumes invariant ist. Durch diese Forderung ist keinesfalls jede Anisotropie innerhalb der Flüssigkeit ausgeschlossen. „Fließanisotropie“ wird unverändert mit-erfaßt, denn diese ist ja nicht an den Raum gebunden, sondern an den jeweiligen Fließzustand, so daß sie sich bei einer Drehung genau wie der Fließzustand selbst transformiert.

Invarianz gegen orthogonale Transformationen bedeutet, daß die Tensoren $\alpha_{iklm}^{(n)}$ sich nicht ändern, wenn man das Koordinatensystem durch irgendein beliebig dagegen gedrehtes ersetzt. Wir unterwerfen die Gl. [10] einer Drehung, die durch die Orthogonalmatrix $D_{ii'}$ gekennzeichnet sein soll. Dabei transformieren sich die Koeffiziententensoren be-

gruppe zum Eigenwert eins, welche Tensoren der $(2n+1)$ -ten Stufe darstellen. Die Lösungen sind leicht zu finden – sie setzen sich aus lauter Einheitstensoren zusammen:

$$\begin{aligned}\alpha_{ik}^{(0)} &= a^{(0)} \delta_{ik}, \\ \alpha_{iklm}^{(1)} &= a_1^{(1)} \delta_{ik} \delta_{lm} + a_2^{(1)} \delta_{il} \delta_{km} + a_3^{(1)} \delta_{im} \delta_{kl}, \\ \alpha_{iklmnp}^{(2)} &= a_{11}^{(2)} \delta_{ik} \delta_{lm} \delta_{np} + a_{12}^{(2)} \delta_{ik} \delta_{ln} \delta_{mp} + a_{13}^{(2)} \delta_{ik} \delta_{lp} \delta_{mn} \\ &\quad + a_{21}^{(2)} \delta_{il} \delta_{km} \delta_{np} + a_{22}^{(2)} \delta_{il} \delta_{kn} \delta_{mp} + a_{23}^{(2)} \delta_{il} \delta_{kp} \delta_{mn} \\ &\quad + a_{31}^{(2)} \delta_{im} \delta_{kl} \delta_{np} + a_{32}^{(2)} \delta_{im} \delta_{kn} \delta_{lp} + a_{33}^{(2)} \delta_{im} \delta_{kp} \delta_{ln}.\end{aligned}\quad [13]$$

Man verifiziert dies sofort durch Einsetzen in Gl. [12], wobei lediglich die Gültigkeit der Orthogonalitätsrelationen

$$D_{ie} D_{ke} = \delta_{ik}$$

beachtet werden muß. Hier bedeuten die Kronecker-Symbole

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = k \\ 0 & \text{,, } i \neq k \end{cases}$$

Einheitstensoren 2. Stufe, die $a_{\dots}^{(n)}$ sind dagegen skalare Koeffizienten. Wenn man die Symmetrie der Koeffiziententensoren in den Indizespaaren lm, np usw. berücksichtigt, so erkennt man leicht, daß diese sich aus 3^n linear unabhängigen Summanden von jeweils $n+1$ δ -Tensoren zusammensetzen. Die Symmetrie in i und k ist dabei noch nicht berücksichtigt.

Setzen wir die Gl. [13] in das Reibungsgesetz ein – wir schreiben f_{ik} statt σ_{ik} , solange die Symmetriebedingung noch nicht eingeführt ist –, so finden wir nach Elimination der δ -Tensoren, abgesehen natürlich von denen, die den Index ik tragen:

$$\begin{aligned}f_{ik} &= \{a^{(0)} + a_1^{(1)} v_{v,v}^* + a_{11}^{(2)} v_{v,v}^* v_{\mu,\mu}^* + a_{12}^{(2)} v_{v,\mu}^* v_{\mu,v}^* + a_{13}^{(2)} v_{v,\mu}^* v_{\mu,v}^* + \dots\} \delta_{ik} \\ &\quad + \{a_2^{(1)} + a_{21}^{(2)} v_{v,v}^* + \dots\} v_{i,k}^* + \{a_3^{(1)} + a_{31}^{(2)} v_{v,v}^* + \dots\} v_{k,i}^* \\ &\quad + \{a_{22}^{(2)} + \dots\} v_{i,v}^* v_{k,v}^* + \{a_{23}^{(2)} + \dots\} v_{i,v}^* v_{v,k}^* + \{a_{32}^{(2)} + \dots\} v_{v,i}^* v_{k,v}^* + \{a_{33}^{(2)} + \dots\} v_{v,i}^* v_{v,k}^* + \dots.\end{aligned}\quad [14]$$

kanntlich in der Form:

$$\alpha_{iklm \dots np}^{(n)} = D_{ie} D_{k\kappa} D_{l\lambda} D_{m\mu} \dots D_{nv} D_{p\pi} \alpha_{e\kappa\lambda\mu \dots v\pi}^{(n)} \quad [11]$$

und die Invarianzforderung bedeutet also einfach, daß man links den Strich weglassen muß:

$$D_{ie} D_{k\kappa} D_{l\lambda} D_{m\mu} \dots D_{nv} D_{p\pi} \alpha_{e\kappa\lambda\mu \dots v\pi}^{(n)} = \alpha_{iklm \dots np}^{(n)} \quad [12]$$

Diese Gleichung ist der Spezialfall eines Eigenwertproblems: Gefragt wird nach den Eigenfunktionen des Operators der Dreh-

Man erkennt leicht den Aufbau des Gesetzes: An Stelle der unbestimmten Tensorprodukte in Verbindung mit den konstanten Tensoren höherer Stufe haben wir jetzt nur noch innere Produkte der Tensoren $v_{i,k}^*$ und ihrer Transponierten. Doch sind die davorstehenden Koeffizienten keine Konstanten mehr, sondern Potenzreihen in den Invarianten von $v_{i,k}^*$. Bezeichnen wir diese Invariantenfunktionen kurz mit $A_{\dots}^{(n)}$, so lautet der Ausdruck [14] einfach

$$\begin{aligned}f_{ik} &= A^{(0)} \delta_{ik} + [A_1^{(1)} v_{i,k}^* + A_2^{(1)} v_{k,i}^*] + [A_{11}^{(2)} v_{i,v}^* v_{k,v}^* + A_{12}^{(2)} v_{i,v}^* v_{v,k}^* + A_{21}^{(2)} v_{v,i}^* v_{k,v}^* + A_{22}^{(2)} v_{v,i}^* v_{v,k}^*] + \dots \quad [15] \\ &\quad \text{bzw. in extensiver Schreibweise:} \\ f &= A^{(0)} 1 + [A_1^{(1)} \nabla v^* + A_2^{(1)} v \nabla^*] + [A_{11}^{(2)} \nabla v^* \cdot \nabla v^* + A_{12}^{(2)} \nabla v^* \cdot \nabla v^* + A_{21}^{(2)} v \nabla^* \cdot \nabla v^* + A_{22}^{(2)} v \nabla^* \cdot \nabla v^*] + \dots\end{aligned}$$

In der letzten Zeile bezeichnet $\mathbf{1}$ den Einheitstensor und der Multiplikationspunkt das innere Produkt.

Wir spalten nun $\nabla \mathbf{v}^*$ in seinen symmetrischen Teil, den Deformationsgeschwindigkeitstensor $\mathbf{e}$ - s. Gl. [4] - und seinen antisymmetrischen Teil, den Rotationsgeschwindigkeitstensor

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v}^* - \mathbf{v} \nabla^*); \quad \omega_{ik} = \frac{1}{2} (v_{i,k}^* - v_{k,i}^*) \quad [16]$$

auf. Führt man an Stelle der $A^{(n)}$ geeignete Linearkombinationen $B^{(n)}$ ein, so geht Gl. [15] über in

$$\begin{aligned} \mathbf{f} = & B^{(0)} \mathbf{1} + [B_1^{(1)} \mathbf{e} + B_2^{(1)} \boldsymbol{\omega}] \\ & + [B_{11}^{(2)} \mathbf{e}^2 + B_{12}^{(2)} \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega} + B_{21}^{(2)} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e} + B_{22}^{(2)} \boldsymbol{\omega}^2] \\ & + [B_{111}^{(3)} \mathbf{e}^3 + B_{112}^{(3)} \mathbf{e}^2 \cdot \boldsymbol{\omega} + B_{121}^{(3)} \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e} + B_{211}^{(3)} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e}^2 \\ & + B_{122}^{(3)} \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega}^2 + B_{212}^{(3)} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega} + B_{221}^{(3)} \boldsymbol{\omega}^2 \cdot \mathbf{e} \\ & + B_{222}^{(3)} \boldsymbol{\omega}^3] + \dots \quad [17] \end{aligned}$$

Die Potenzschreibweise meint hier natürlich die wiederholte Bildung des inneren Produkts der Tensoren mit sich selbst.

Nun ist noch die Symmetriebedingung für $\boldsymbol{\sigma}$ einzuführen. Zu diesem Zweck bildet man aus den Tensoraggregaten der Gl. [17] solche Linearkombinationen, die entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sind. Die zugeordneten Linearkombinationen der Koeffizientenfunktionen bezeichnen wir mit $C^{(n)}$. Wenn wir nun die symmetrischen und antisymmetrischen Bestandteile trennen, dann können wir den ersten Summanden von $\mathbf{f} = \mathbf{f}_S + \mathbf{f}_A$ mit $\boldsymbol{\sigma}$ identifizieren und erhalten dafür:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} = & C^{(0)} \mathbf{1} + C_1^{(1)} \mathbf{e} + [C_{11}^{(2)} \mathbf{e}^2 + C_{12}^{(2)} (\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e} - \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega})] \\ & + [C_{111}^{(3)} \mathbf{e}^3 + C_{112}^{(3)} (\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e}^2 - \mathbf{e}^2 \cdot \boldsymbol{\omega}) \\ & + C_{122}^{(3)} (\boldsymbol{\omega}^2 \cdot \mathbf{e} + \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega}^2) + C_{212}^{(3)} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega}] + \dots \quad [18] \end{aligned}$$

Der antisymmetrische Teil, der uns im folgenden jedoch nicht weiter interessieren wird, lautet entsprechend:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_A = & C_2^{(1)} \boldsymbol{\omega} + C_{21}^{(2)} (\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e} + \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega}) \\ & + [C_{211}^{(3)} (\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e}^2 + \mathbf{e}^2 \cdot \boldsymbol{\omega}) + C_{121}^{(3)} \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{e} \\ & + C_{221}^{(3)} (\boldsymbol{\omega}^2 \cdot \mathbf{e} - \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\omega}^2) + C_{222}^{(3)} \boldsymbol{\omega}^3] + \dots \quad [19] \end{aligned}$$

Wir müssen nun noch die Invarianten des Tensors $v_{i,k}^* = e_{ik} + \omega_{ik}$, die ja in den $C^{(n)}$ stehen, etwas näher untersuchen. Sie lassen sich alle auf sechs Grundinvarianten zurückführen. Die allgemeine Definition dieser Grundinvarianten soll hier nicht angegeben werden⁵⁾.

⁵⁾ Vgl. dazu ein Lehrbuch der Tensorrechnung, z. B. (2). Eine sehr klare Einführung in die Tensoralgebra

In den Komponenten des Hauptachsen-systems von $\mathbf{e}$ lauten sie, wenn man hierin noch

$$\omega_{12} = -\omega_{21} = \omega_3; \quad \omega_{23} = -\omega_{32} = \omega_1; \quad \omega_{31} = -\omega_{13} = \omega_2 \quad [20]$$

setzt:

$$\begin{aligned} K_1 &= e_1 + e_2 + e_3 & K_4 &= \omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2 \\ K_2 &= e_1 e_2 + e_1 e_3 + e_2 e_3 & K_5 &= e_1 \omega_1^2 + e_2 \omega_2^2 + e_3 \omega_3^2 \\ K_3 &= e_1 e_2 e_3 & K_6 &= e_1 e_2 \omega_3^2 + e_1 e_3 \omega_2^2 + e_2 e_3 \omega_1^2. \end{aligned} \quad [21]$$

K_6 äquivalent ist die Invariante

$$K'_6 = e_1^2 \omega_1^2 + e_2^2 \omega_2^2 + e_3^2 \omega_3^2. \quad [21a]$$

Zwischen beiden besteht die Beziehung:

$$K'_6 = K_6 + K_1 K_5 - K_2 K_4. \quad [22]$$

Hiermit finden wir z. B. - mit dem Symbol ... werde das sogenannte doppeltskalare Produkt bezeichnet:

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{v}^* \cdot \mathbf{1} &= \mathbf{v}_{\nu}^* & &= K_1 \\ \nabla \mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^* &= \mathbf{v}_{\nu,\mu}^* \mathbf{v}_{\mu,\nu}^* & &= K_1^2 - 2K_2 - 2K_4 \\ \nabla \mathbf{v}^* \cdot \mathbf{v} \nabla^* &= \mathbf{v}_{\nu,\mu}^* \mathbf{v}_{\nu,\mu}^* & &= K_1^2 - 2K_2 + 2K_4 \\ \nabla \mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^* &= \mathbf{v}_{\nu,\mu}^* \mathbf{v}_{\mu,\lambda}^* \mathbf{v}_{\lambda,\mu}^* \\ &= K_1^3 - 3K_1 K_2 + 3K_3 - 3K_1 K_4 + 3K_5 \\ \nabla \mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^* \cdot \mathbf{v} \nabla^* &= \mathbf{v}_{\nu,\mu}^* \mathbf{v}_{\mu,\lambda}^* \mathbf{v}_{\nu,\lambda}^* \\ &= K_1^3 - 3K_1 K_2 + 3K_3 + K_1 K_4 - K_5 \\ \nabla \mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^* \cdot \mathbf{v} \nabla^* \cdot \mathbf{v} \nabla^* &= \mathbf{v}_{\nu,\mu}^* \mathbf{v}_{\mu,\lambda}^* \mathbf{v}_{\nu,\lambda}^* \mathbf{v}_{\nu,\nu}^* \\ &= K_1^4 - 4K_1^2 K_2 + 2K_2^2 + 4K_1 K_3 + 2K_4^2 + 4K_6. \end{aligned} \quad [23]$$

Wir haben gerade diejenigen Invarianten angegeben, die dem System unserer Grundinvarianten äquivalent sind. Alle andern in Gl. [18] enthaltenen Invarianten lassen sich in genau der gleichen Weise darstellen, so daß wir die $C^{(n)}$ als Potenzreihenentwicklungen nach den Grundinvarianten [21] auffassen können.

Das Reibungsgesetz in der Form der Gl. [18] läßt sich aber nun noch weiter vereinfachen. Dazu benutzen wir die fundamentale Cayley-Hamiltonsche Gleichung

$$\mathbf{u}^3 - I_1 \mathbf{u}^2 + I_2 \mathbf{u} - I_3 \mathbf{1} = \mathbf{0}, \quad [24]$$

in der $\mathbf{u}$ einen beliebigen Tensor und die I_1, I_2, I_3 diejenigen Invarianten darstellen, die als Koeffizienten in der Säkulargleichung auftreten⁶⁾:

unter Verwendung der Indizesnotation ist in (3) gegeben; allerdings wird dort auf das vollständige System der Grundinvarianten nicht eingegangen.

⁶⁾ Die Cayley-Hamilton-Gleichung geht in die Säkulargleichung über, wenn man den Tensor $\mathbf{u}$ durch seine Eigenwerte (im symmetrischen Fall sind das die Hauptwerte) ersetzt.

$$\begin{aligned} I_1 &= u_{11} + u_{22} + u_{33} \\ I_2 &= \begin{vmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} & u_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} u_{11} & u_{13} \\ u_{31} & u_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} u_{22} & u_{23} \\ u_{32} & u_{33} \end{vmatrix} \\ I_3 &= \begin{vmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{vmatrix} \end{aligned} \quad [25]$$

Für $u = e$ gilt beispielsweise

$$I_1 = K_1, \quad I_2 = K_2, \quad I_3 = K_3, \quad [25a]$$

für $u = \omega$ entsprechend

$$I_1 = 0, \quad I_2 = K_4, \quad I_3 = 0. \quad [25b]$$

Setzt man nacheinander $e, \omega, e + \omega$ und $e - \omega$ für u ein, so findet man vier Gleichungen 3. Grades, die sich durch einfache Umformung in die Gestalt

$$\begin{aligned} e^3 - K_1 e^2 + K_2 e - K_3 &= 0 \\ \omega^3 + K_4 \omega &= 0 \\ [\omega^2 \cdot e + \omega \cdot e \cdot \omega + e \cdot \omega^2] - K_1 \omega^2 + K_4 e - K_5 &= 0 \\ [\omega \cdot e^2 + e \cdot \omega \cdot e + e^2 \cdot \omega] - K_1 (\omega \cdot e + e \cdot \omega) + K_5 \omega &= 0 \end{aligned} \quad [26]$$

bringen lassen. Doch kann man aus diesen noch nicht alle Beziehungen ableiten, die zwischen den Tensorprodukten bestehen, sondern man muß dazu auch noch gemischt-quadratische Ausdrücke aus e und ω in [24] einsetzen. Alle Beziehungen, die so aufgestellt werden können, z. B. für $u = e \cdot \omega, \omega \cdot e, e \cdot (e \pm \omega), \omega \cdot (e \pm \omega), (e \pm \omega) \cdot (e \mp \omega)$, liefern jedoch nur noch eine einzige neue Gleichung, d. h. eine Gleichung, die nicht aus den Gl. [26] abgeleitet werden kann oder aus dieser einen durch Linearkombination mit jenen zu erzeugen ist. Sie ist vom 4. Grad und läßt sich z. B. in der Form

$$\begin{aligned} \omega^2 \cdot e^2 - (e \cdot \omega)^2 - K_1 \omega^2 \cdot e + K_4 e^2 \\ + K_5 \omega^2 - K_1 K_4 e + (K_2 K_4 - K_6) 1 &= 0 \end{aligned} \quad [27]$$

oder als Gleichung zwischen symmetrischen Tensoren

$$\begin{aligned} [\omega^2 \cdot e^2 + e \cdot \omega^2 \cdot e + e^2 \cdot \omega^2] - K_1 (\omega^2 \cdot e + e \cdot \omega^2) + 2 K_4 e^2 \\ + K_2 \omega^2 - (K_1 K_4 + K_5) e + (K_2 K_4 - K_6) 1 &= 0 \end{aligned} \quad [27a]$$

schreiben. Das Wesentliche an dieser Beziehung ist, daß im Gegensatz zu den Gl. [26] auch die Invariante K_6 in ihr vorkommt.

Mit den Gl. [26] und [27] kann man nun sämtliche inneren Produkte aus e und ω , die ja alle in den Gl. [18] und [19] vorkommen, auf einen Satz von 18 irreduziblen Tensoren vom 0. bis 6. Grad zurückführen und diese so wählen, daß 12 von ihnen symmetrisch und 6 antisymmetrisch sind. Wir benutzen im folgenden das besonders übersichtlich gebaute System aus den symmetrischen Tensoren:

$$\begin{aligned} 1; e; e^2, (\omega \cdot e - e \cdot \omega), \omega^2; (\omega \cdot e^2 - e^2 \cdot \omega), (\omega^2 \cdot e + e \cdot \omega^2) e \\ e \cdot (\omega \cdot e - e \cdot \omega) \cdot e, \omega^2 \cdot e^2 + e^2 \cdot \omega^2, \omega \cdot (\omega \cdot e - e \cdot \omega) \cdot \omega; \\ \omega \cdot (\omega \cdot e^2 - e^2 \cdot \omega) \omega; e \cdot \omega \cdot (\omega \cdot e - e \cdot \omega) \cdot \omega \cdot e. \end{aligned} \quad [28]$$

Das zugehörige, von uns nicht weiter benötigte antisymmetrische Teilsystem könnte man entsprechend aus den Tensoren

$$\begin{aligned} \omega; \omega \cdot e + e \cdot \omega; \omega \cdot e^2 + e^2 \cdot \omega; \omega^2 \cdot e - e \cdot \omega^2; \\ \omega^2 \cdot e^2 - e^2 \cdot \omega^2; e \cdot (\omega^2 \cdot e - e \cdot \omega^2) \cdot e \end{aligned} \quad [28a]$$

aufbauen. Das symmetrische System [28] kann man nach der jeweils vorkommenden Potenz von ω in vier Gruppen zu je drei Tensoren zerlegen, das antisymmetrische entsprechend in zwei solcher Gruppen.

Wir machen uns nun das oben gefundene Ergebnis zunutze und führen in der Gl. [18] alle Tensorprodukte auf die zwölf irreduziblen

Tensoren des Systems [28] zurück. Die davorstehenden Koeffizientenfunktionen ändern durch diese Zusammenfassung ihren Charakter als Potenzreihen der Invarianten nicht. Damit haben wir aber nun die endgültige Form des gegen orthogonale Transformationen invarianten Reibungsgesetzes gefunden:

$$\begin{aligned} \sigma &= \eta_0 1 + 2 \eta_1 e + 4 \eta_2 e^2 \\ &+ 2 \zeta_1 (\omega \cdot e - e \cdot \omega) + 4 \zeta_2 (\omega \cdot e^2 - e^2 \cdot \omega) \\ &+ 8 \zeta_3 e \cdot (\omega \cdot e - e \cdot \omega) \cdot e + 4 \xi_0 \omega^2 + 4 \xi_1 (\omega^2 \cdot e + e \cdot \omega^2) \\ &+ 8 \xi_2 (\omega^2 \cdot e^2 + e^2 \cdot \omega^2) + 8 \psi_1 \omega \cdot (\omega \cdot e - e \cdot \omega) \cdot \omega \\ &+ 16 \psi_2 \omega \cdot (\omega \cdot e^2 - e^2 \cdot \omega) \cdot \omega \\ &+ 32 \psi_3 e \cdot \omega \cdot (\omega \cdot e - e \cdot \omega) \cdot \omega \cdot e. \end{aligned} \quad [29]$$

Die Bezeichnungen für die Koeffizientenfunktionen sind so gewählt, daß jeder Tensorgruppe mit gleicher ω -Potenz ein eigener Buchstabe zugeordnet ist und dessen Index den Grad des Tensors bezüglich e kennzeichnet. Die Zahlenfaktoren sind hinzugefügt, damit – wie wir noch sehen werden – im Fall der Couette-Strömung in der üblichen Darstellung keine von eins verschiedenen Faktoren auftreten.

Vor einer weiteren Diskussion dieses Gesetzes soll jedoch noch kurz auf eine andere mögliche Darstellungsweise aufmerksam gemacht werden, die der obigen äquivalent ist. Man kann nämlich die Gl. [26] und [27a] statt zur Reduktion des Tensorsystems auch dazu benutzen, einen Teil der Invarianten aus den Koeffizientenfunktionen der Gl. [18] zu eliminieren. Und zwar lassen sich K_3, K_5 und K_6 vollständig ersetzen, da sie in je einer dieser Gleichungen in Verbindung mit dem Einheitstensor vorkommen, außerdem aber auch noch K_2 und K_4 in all denjenigen Funktionen, welche den Tensoren mit ω zugeordnet sind. Somit kann man in der Gl. [18] die Koeffizientenfunktionen ohne Verlust an Allgemeinheit als Funktionen der Invarianten vom ersten und zweiten Grad allein und teilweise sogar nur als Funktion der einen Invarianten vom ersten Grad K_1 auffassen. Diese Darstellung wird vor allem dann von Vorteil sein, wenn man inkompressible Flüssigkeiten betrachtet, so daß K_1 in den Koeffizienten ohnehin nicht auftritt, und man die Reihenentwicklung nach den Tensoren bald abbrechen kann. Ihr Nachteil ist, daß sie im Gegensatz zu Gl. [29] nicht zu einem geschlossenen Ausdruck führt.

§ 3. Diskussion der gewonnenen Beziehung

a) Das Reinersche Reibungsgesetz

Ehe wir die vollständige Gl. [29] betrachten, wollen wir denjenigen Spezialfall diskutieren, der aus obiger Gleichung entsteht, wenn man darin alle Koeffizientenfunktionen Null setzen kann, die Tensoren mit ω -Bestandteilen zugeordnet sind:

$$\sigma = \eta_0 1 + 2 \eta_1 e + 4 \eta_2 e^2. \quad [30]$$

Diese Gleichung stellt das allgemeinste drehinvariante Reibungsgesetz dar, in dem die Spannungen von den Deformationsgeschwindigkeiten allein abhängen. Sie wurde auf Grund von den unsrigen ganz analogen

Überlegungen von M. Reiner (4) abgeleitet und diskutiert⁷⁾.

Wir berechnen zuerst die Gl. [30] zugehörige Dissipationsfunktion, welche die pro Zeit- und Volumeneinheit erzeugte Reibungswärme angibt:

$$Q = \sigma \cdot e = \eta_0 K_1 + 2 \eta_1 (K_1^2 - 2 K_2) + 4 \eta_2 (K_1^3 - 3 K_1 K_3 + 3 K_3). \quad [31]$$

Bemerkenswert ist die Dreigliedrigkeit bei der Ausdrücke: Die den Tensoren $\mathbf{l}$, $\mathbf{e}$ und $\mathbf{e}^2$ zugeordneten Invariantenfunktionen sind in gewisser Weise zugleich den Invarianten K_1 , K_2 und K_3 assoziiert. Vor allem tritt dies in Erscheinung, wenn diese Invarianten nicht alle gleichzeitig von Null verschieden sind. So liefert η_0 nur dann Beiträge zur Dissipation, wenn $K_1 \neq 0$, d. h. bei kompressiblem Fließen. Umgekehrt liefert bei inkompressiblen Strömungsvorgängen η_1 einen K_2 und η_2 einen K_3 proportionalen Beitrag. Da für ebene Strömungen auch K_3 verschwindet, so trägt also in diesem experimentell zumeist realisierten Fall η_1 allein zur Dissipation bei.

Wir spezialisieren das Reinersche Reibungsgesetz nun für die Couette-Strömung⁸⁾, d. h. für ein Strömungsfeld mit dem Verzerrungsgeschwindigkeitstensor

$$\nabla v^* = \begin{pmatrix} 0 & q & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad [32]$$

Damit wird dann

$$e_{12} = e_{21} = \frac{1}{2} q, \quad \omega_{12} = -\omega_{21} = \frac{1}{2} q, \\ K_2 = -\frac{1}{4} q^2, \quad K_4 = \frac{1}{4} q^2, \quad K_6 = -\frac{1}{16} q^4, \quad [33]$$

während alle andern Tensorkomponenten und Invarianten verschwinden. Dies in Gl. [30] und [31] eingesetzt, ergibt:

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \eta_0 + \eta_2 q^2, \quad \sigma_{33} = \eta_0, \\ \sigma_{12} = \sigma_{21} = \eta_1 q, \quad \sigma_{13} = \sigma_{31} = \sigma_{23} = \sigma_{32} = 0, \\ Q = \eta_1 q^2. \quad [34]$$

Diese Gleichungen sind besonders geeignet, die Bedeutung der drei Funktionen η_0 , η_1 und η_2 anschaulich zu machen: η_1 steht

⁷⁾ Allerdings erwähnt M. Reiner nicht, daß dieses Gesetz nur unter der Voraussetzung der Raumisotropie gültig ist, sondern er geht ohne nähere Begründung gleich von einer Form des Gesetzes aus, die unserer Gl. [18] entspricht.

⁸⁾ Unter dieser Bezeichnung fassen wir sowohl die Strömung zwischen zwei ebenen parallelen Platten als auch zwischen zwei coaxialen Zylindern zusammen, da bei entsprechender Wahl des Koordinatensystems ∇v^* (nicht ∇v schlechthin) dafür dieselbe Form hat. Dies trifft übrigens auch für die Kapillarströmung zu. Ein Unterschied besteht nur insofern, als ∇v^* im ersten Fall über die ganze Strömung konstant ist, während es im zweiten und erst recht im dritten Fall eine Funktion der Koordinaten darstellt.

an Stelle der Newtonschen Viskositätskonstanten, beschreibt also das Schubviskositätsverhalten der Reinerschen Flüssigkeit. η_0 stellt einen negativen Druck dar. Unter der üblichen Voraussetzung, daß der hydrostatische Druck vom Spannungstensor abgespalten wird, hat η_0 kein absolutes Glied, sondern beschreibt die Abnahme des Drucks als Funktion des Fließzustandes. Gewöhnlich setzt man diese Funktion in der Form

$$\eta_0 = \eta' K_1 \quad [35]$$

an und nennt η' den Koeffizienten der Volumenviskosität. Doch kann η_0 grundsätzlich genau so von K_2 und K_3 allein abhängige Glieder enthalten, so daß Gl. [35] in dieser Form nicht verallgemeinerungsfähig ist. Wir wollen deshalb η_0 selbst als Funktion der „Volumenviskosität“⁹⁾ bezeichnen.

Die Funktion η_2 schließlich beschreibt eine zusätzliche Normalspannung gleicher Größe sowohl in Richtung der Strömungsgeschwindigkeit als auch ihres Gradienten. Die letztere Komponente, also σ_{22} , stellt den sogenannten Weissenberg-Effekt¹⁰⁾ dar. Da hierbei der Druck senkrecht zur Fließrichtung ausgeübt wird, bezeichnet man η_2 als „Querviskosität“¹¹⁾ (im angelsächsischen Schrifttum als „cross viscosity“). Durch die drei Funktionen: Volumenviskosität, Schubviskosität und Querviskosität, die im allgemeinen von den drei Invarianten des Deformationsgeschwindigkeitstensors K_1 , K_2 und K_3 abhängen, wird also die Reinersche Flüssigkeit beim Vorliegen von Drehinvarianz vollständig beschrieben.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Gl. [30] auf Grund von allgemeinen Überlegungen wohl kaum weiter spezialisiert werden kann, abgesehen von der selbstverständlichen Forderung, daß die Funktionen η_0 , η_1 und η_2 nur solche Werte annehmen dürfen, daß ihnen eine nichtnegative Dissipationsenergie zugeordnet ist. Es ist aber z. B. nicht möglich, aus der Forderung heraus, daß bei Richtungsumkehr des Strömungsfeldes die Form des Gesetzes erhalten bleiben muß, die Koeffizienten der geraden Potenzen von q zu streichen. Diese Forderung ist vielmehr in der allgemeineren Forderung der Invarianz gegen orthogonale Transformationen (dazu gehören außer den Drehungen, wie wir nicht besonders erwähnt haben, auch die Spiegelungen) vollständig enthalten. Man verifiziert auch

⁹⁾ Diese Ausdrucksweise bleibt dadurch gerechtfertigt, daß η_0 , wenn auch im allgemeinen nicht mehr von K_1 allein abhängig, doch nur dann zur Reibung beiträgt, wenn $K_1 \neq 0$ ist, d. h. wenn Volumenänderungen vorkommen.

¹⁰⁾ Damit soll nicht ausgedrückt werden, daß dieser Effekt in jedem Falle (insbesondere bei nichtstationären Bedingungen) durch Querviskosität zu erklären ist.

¹¹⁾ In der Literatur findet man öfter statt dessen $2 \eta_2$ als Querviskosität bezeichnet, doch ist diese Normierung u. E. nicht sehr glücklich gewählt, da ihr kein verallgemeinerungsfähiges Schema zugrunde liegt.

leicht, daß für ebenes inkompressibles Fließen – denn nur hierfür werden bei Richtungsumkehr die Fließbedingungen nicht geändert – nach Einsetzen der Ausdrücke [33] η_0 , η_1 und η_2 gerade Funktionen von q sind, so daß sich die Schubspannungen als ungerade, die Normalspannungen als gerade Funktionen in q darstellen, genau so wie es durch obige Überlegungen gefordert wird. Dies gilt in sinngemäßer Verallgemeinerung auch für das allgemeine Reibungsgesetz [29].

b) Das allgemeine Reibungsgesetz

Hängen die Spannungen nicht nur von den Deformations-, sondern auch von den Rotationsgeschwindigkeiten (relativ zum Hauptachsensystem der Deformationsgeschwindigkeiten) ab, so wird die Koaxialität zwischen σ und e aufgehoben. Die Zahl der möglichen linear unabhängigen koaxialen symmetrischen Tensoren beträgt drei, und es sind auch gerade drei (im allgemeinen linear unabhängige) Tensoren, die im Reinerschen Gesetz verknüpft werden. Hingegen ist die Zahl der schlechthin linear unabhängigen symmetrischen Tensoren sechs, so daß zwischen den zwölf im allgemeinen Reibungsgesetz verknüpften Tensoren sechs lineare Beziehungen bestehen müssen. Doch sind diese Beziehungen im Gegensatz zu den aus der Cayley-Hamilton-Gleichung abgeleiteten Formeln [26] und [27a] im allgemeinen nicht durch ganze, sondern durch rationale Ausdrücke gegeben, die für gewisse, gerade in der Praxis häufig realisierte Spezialfälle nicht hebbare Singularitäten besitzen. Deshalb ist eine weitere Reduktion der in Gl. [29] auftretenden Tensoren, bei der ohnehin keine Koeffizienten mehr eingespart werden könnten, nicht sinnvoll.

Während die Reinersche Flüssigkeit durch die drei Funktionen der Volumenviskosität, Schubviskosität und Querviskosität vollständig beschrieben wurde, sind dazu jetzt noch neun weitere Funktionen – wir wollen sie zusammenfassend als „Drehviskositätsfunktionen erster, zweiter und dritter Art“ bezeichnen – nötig. Außerdem sind diese zwölf Funktionen nun von allen sechs Invarianten des vollständigen Verzerrungsgeschwindigkeitstensors und nicht nur von den drei ersten, die den symmetrischen Teil allein kennzeichnen, abhängig.

Wir berechnen den allgemeinen Ausdruck für die Dissipationsenergie:

$$Q = \eta_0 K_1 + 2\eta_1 (K_1^2 - 2K_2) + 4\eta_2 (K_1^3 - 3K_1 K_2 + 3K_3) + 4\xi_0 (K_5 - K_1 K_4) + 8\xi_1 (K_6 + K_1 K_5 - K_1^2 K_4 + K_2 K_4) + 16\xi_2 (K_1 K_6 + K_1^2 K_5 - K_2 K_5 - K_1^3 K_4 + 2K_1 K_2 K_4 - 2K_3 K_4). \quad [36]$$

Bestand der Dissipationsausdruck für die Reinersche Flüssigkeit genau wie das Rei-

bungsgesetz selbst aus drei Gliedern, von denen jedes in gewissem Sinne einer Invarianten zugeordnet war, so haben wir jetzt entsprechend den sechs Invarianten auch sechs Glieder – das sind aber nur halb so viel, als im Reibungsgesetz vorkommen. Die Drehviskositätsfunktionen erster und dritter Art tragen nicht zur Dissipation bei. Aber auch unter den drei Funktionen zweiter Art finden wir keine, der die Invariante K_4 zugeordnet ist, in dem Sinne, daß die dabei stehende Klammer diese Größe ohne multiplikative Verbindung mit einer andern Invarianten enthält. K_4 tritt wohl in Verbindung mit K_1 , K_2 und K_3 , nicht aber allein auf. Dies ist von wesentlicher Bedeutung, denn wäre letzteres der Fall, so würde bei verschwindender Deformationsgeschwindigkeit, also reiner Rotation, Energie dissipiert werden können. Interessant ist allerdings, daß dieser Fall nicht durch eine Zusatzbedingung verboten werden muß, sondern bereits automatisch ausgeschlossen wird. Dagegen muß man für die Funktion ξ_0 auf Grund der Überlegungen des § 1 noch zusätzlich fordern, daß hierin kein absolutes und auch kein nur von K_4 abhängiges Glied vorkommen darf. Letzteres gilt entsprechend für η_0 .

Analog wie im vorigen Abschnitt spezialisieren wir nun das allgemeine Reibungsgesetz für den Fall der Couette-Strömung. In den Gl. [33] wurden bereits alle dafür benötigten Angaben zusammengestellt. In Analogie zu den Gl. [34] findet man jetzt:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \eta_0 + (\eta_2 + \zeta_1 - \xi_0)q^2 + (-\zeta_3 - \xi_2 + \psi_1)q^4 - \psi_3 q^6, \\ \sigma_{22} &= \eta_0 + (\eta_2 - \zeta_1 - \xi_0)q^2 + (+\zeta_3 - \xi_2 - \psi_1)q^4 + \psi_3 q^6, \\ \sigma_{33} &= \eta_0, \\ \sigma_{12} &= \sigma_{21} = \eta_1 q - \xi_1 q^3, \\ \sigma_{13} &= \sigma_{31} = \sigma_{23} = \sigma_{32} = 0, \\ Q &= \eta_1 q^2 - \xi_1 q^4. \end{aligned} \quad [37]$$

Natürlich ist eine derart einfache Strömungsform nicht imstande, auch nur entfernt alle Züge eines so allgemeinen Gesetzes hervortreten zu lassen. Zwei Funktionen – nämlich ζ_2 und ψ_2 – kommen überhaupt nicht vor, die andern mit Ausnahme von η_0 nur in untrennbaren Aggregaten, so η_2 , ξ_0 und ξ_2 ; ζ_1 , ζ_3 , ψ_1 und ψ_3 und schließlich η_1 und ξ_1 . Aber die Couette-Strömung genügt doch, um wenigstens einen neuen Effekt zu zeigen, der in der Reinerschen Flüssigkeit nicht auftreten konnte: Die beiden Normalkomponenten σ_{11} und σ_{22} sind nämlich jetzt nicht mehr gleich groß. Anschaulich bedeutet dies, daß bei nicht verschwindenden Drehviskositätsfunktionen erster und dritter Art die den Weissenberg-Effekt erzeugenden Normal-

kräfte aus der Hauptachsenrichtung des Deformationsgeschwindigkeitstensors (die bekanntlich um 45° gegen die Strömungsrichtung geneigt ist) herausgedreht werden.

Eine eingehendere Entfaltung aller aus dem Reibungsgesetz [29] folgenden Konsequenzen würde den Rahmen dieser allgemeinen Untersuchung sprengen. Die Fülle der in ihm enthaltenen Aussagen ist zu groß. Auf einiges wird im nächsten Kapitel bei der Diskussion eines speziellen Reibungsgesetzes von der hier aufgezeigten Form noch eingegangen werden. Doch dürfte nach dem Dargelegten ohne weiteres einsichtig sein, daß man für die allgemeine strukturviskose Flüssigkeit nicht erwarten kann, übereinstimmende „Viskositäten“ zu erhalten, wenn bei diesen Verfahren verschiedene Strömungsformen zugrunde liegen. So kann z. B. in Kugelfallviskosimetern für die betrachteten allgemeinen Flüssigkeiten die „Viskosität“ gar nicht die gleiche sein wie die in Rotations- oder Kapillarviskosimetern bestimmte, weil bei den letzteren außer K_1 auch K_3 und K_5 identisch verschwinden, während bei der Umströmung der Kugel jedenfalls K_3 von Null verschieden ist. Umgekehrt könnte man geradezu, solange keine Methoden zur vollständigen Bestimmung der Viskositätsfunktionen vorliegen, durch vergleichende Messungen der „Viskositäten“ (etwa im Rotationsviskosimeter und in der Viskosaage) Schlüsse über die Größenordnung solcher Strömungsform-Einflüsse ziehen. Wenn Flüssigkeiten mit Drehviskosität vorliegen, ist eine derartige Übereinstimmung auch im Bereich der inkompressiblen ebenen Strömungsformen nicht mehr gegeben, es sei denn, das Verhältnis von K_2 zu K_4 bliebe konstant.

Um deutlich zu machen, in welchem Maße die Ergebnisse der hier durchgeführten Analyse eine Vereinfachung des allgemeinen anisotropen Reibungsgesetzes darstellen, sei in Tab. 1 zum Schluß eine Aufstellung der Anzahl der unabhängigen Konstanten gegeben, welche die betreffenden Gesetze bei Entwicklung bis zu einem gewissen Grad in ∇v^* enthalten. Mit „Anisotropes Reinersches Gesetz“ ist dabei das allgemeinste Gesetz zwischen σ und e bezeichnet.

Tabelle 1
Die Anzahl der unabhängigen Konstanten

Grad der Näherung	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Allgemeines anisotropes Gesetz	54	324	1314	4284	12006	30024
Anisotropes Reinersches Gesetz	36	162	498	1254	2766	5538
Allgemeines isotropes Gesetz	2	7	20	47	95	178
Isotropes Reinersches Gesetz	2	6	12	21	33	49
Allgemeines isotropes Gesetz für inkompressible Flüssigkeiten	1	4	10	23	42	78
Isotropes Reinersches Gesetz für inkompressible Flüssigkeiten	1	3	5	8	11	15

II. Das Reibungsgesetz der Hantelsuspension

Die Überlegungen des vorangehenden Kapitels sind solange von nur formaler Bedeutung, als nicht gezeigt worden ist, daß es wirklich strukturviskose Flüssigkeiten gibt, die einem Reibungsgesetz von der abgeleiteten allgemeinen Form gehorchen. Ein solcher Nachweis könnte experimentell geführt werden, am einfachsten vielleicht durch die Feststellung, daß die Komponenten σ_{11} und σ_{22} in der Couette-Strömung für gewisse Flüssigkeiten nicht gleich sind. Man kann ihn aber auch theoretisch führen, indem man das Reibungsgesetz einer geeigneten Modellflüssigkeit explizit berechnet. Dieser Weg soll im folgenden besprochen werden.

Als geeignete Modellflüssigkeit – die zwar einerseits noch so einfach ist, daß man sie in voller Allgemeinheit theoretisch behandeln kann, andererseits aber doch schon so komplex, daß sie alle die Effekte liefert, auf die es hier ankommt – bietet sich uns die Hantelsuspension dar. Sie wurde, besonders auch wohl deshalb, weil sie eine erste Näherung für das Bild einer makromolekularen Lösung darstellt, schon mehrfach analysiert, vor allem von W. und H. Kuhn (5), sowie von A. Peterlin (6).

§ 1. Die Hantelsuspension

Das im folgenden betrachtete Modell bestehe aus einer Newtonschen Flüssigkeit mit der Viskosität μ , in welcher pro Volumeneinheit n gleiche Hanteln suspendiert seien.

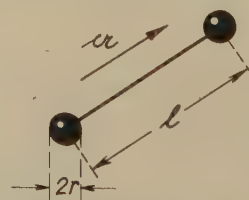


Abb. 1. Hantelmodell

Die Länge dieser Hanteln sei l , der Radius der Hantelkugeln r , und die momentane Richtung der Hantelachse werde durch den Einheitsvektor a gekennzeichnet. Vgl. dazu Abb. 1.

Auf eine Hantelkugel wird nun, wenn $l \gg r$ ist, so daß die gegenseitige Störung der beiden Hantelkugeln vernachlässigt werden kann – ebenso dürfen sich natürlich auch die verschiedenen Hanteln nicht merklich stören, d. h. die Suspension muß verdünnt sein –, bei einer Bewegung mit der Geschwindigkeit u relativ zur Flüssigkeit nach Stokes die

Reibungskraft

$$\mathbf{f} = 6\pi r \mu \mathbf{u} = R \mathbf{u} \quad [38]$$

ausgeübt. Ist $\mathbf{v}$ die Geschwindigkeit des Strömungsfeldes, dann ist die Relativgeschwindigkeit des Feldes am Ort einer Kugel in bezug auf den frei mitbewegten Hantelschwerpunkt:

$$\mathbf{w} = \frac{l}{2} \mathbf{a} \cdot \nabla \mathbf{v}$$

bzw. in Tensornotation:

$$w_i = \frac{l}{2} a_\nu v_{i,\nu} \quad [39]$$

Doch ist nicht diese Geschwindigkeit für die Reibung maßgebend, sondern – wenn wir von der Diffusionsbewegung vorerst absehen – nur ihre Normalkomponente, d. h. die Komponente in Richtung $\mathbf{a}$, denn die Hantel kann der Transversalbewegung ja ungehindert folgen. Für die Normalkomponente gilt:

$$\begin{aligned} w^{(n)} &= \mathbf{a}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{w}) = \frac{l}{2} \mathbf{a}(\mathbf{a} \cdot \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{a}), \\ w_i^{(n)} &= a_i a_\nu w_\nu = \frac{l}{2} a_i (a_\nu a_\mu v_{\nu,\mu}); \end{aligned} \quad [40]$$

und somit wird auf eine Hantelkugel die Kraft

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= R \mathbf{w}^{(n)} = \frac{Rl}{2} \mathbf{a}(\mathbf{a} \cdot \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{a}), \\ k_i &= R w_i^{(n)} = \frac{Rl}{2} a_i (a_\nu a_\mu v_{\nu,\mu}) \end{aligned} \quad [41]$$

ausgeübt.

Die auf die Hantelkugel wirkende Kraft wird durch die auf die andere Kugel wirkende entgegengesetzt gerichtete Kraft im Gleichgewicht gehalten. Die infolge des Prinzips von actio und reactio von den Kugeln auf die Flüssigkeit ausgeübten Gegenkräfte müssen hingegen mit den Spannungen innerhalb der Flüssigkeit im Gleichgewicht sein. Die Gleichgewichtsbedingung lautet bekanntlich, wenn wir das Oberflächenintegral der Spannung über einer solchen Fläche betrachten, die – wie Abb. 2 zeigt – eine einzelne Hantelkugel umschließt:

$$\int \boldsymbol{\sigma} \cdot d\mathbf{f} = \mathbf{f}, \quad \int \sigma_{i\nu} df_\nu = k_i. \quad [42]$$

Diese Fläche soll nun so deformiert werden, daß sie zu einer Ebene senkrecht auf dem j -ten Basisvektor wird. Weiterhin sollen statt einer Hantelachse nun N_j Hantelachsen pro Flächeneinheit geschnitten werden. Und schließlich interessieren uns nicht die Mikroschwankungen der Spannung über dieser Fläche, sondern nur ihr Mittelwert, der ja allein eine beobachtbare Größe ist. Unter diesen abgeänderten Bedingungen geht Gl. [42] über in

$$\overline{\sigma_{ij}} = \lim_{F \rightarrow \infty} \frac{1}{F} \int \sigma_{ij} df_j = N_j k_i. \quad [43]$$

Ist n^* die Anzahl der Hanteln mit der Orientierungsrichtung $\mathbf{a}$ pro Volumeneinheit, so ist die Zahl der im Mittel von der Einheitsfläche geschnittenen Achsen – sie ent-

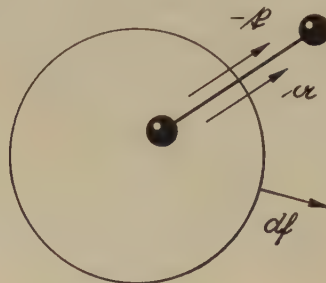


Abb. 2. Erläuterung s. Text

spricht ja der Zahl der Hanteln, deren Schwerpunkte sich in einem Abstand $< \frac{l}{2} a_j$ beiderseits der Ebene befinden – durch

$$N_j = n^* l a_j \quad [44]$$

gegeben. Somit finden wir für die Spannungen, die infolge der Störung durch die Hanteln erzeugt werden¹²⁾ – wir lassen den Mittelungsstrich im folgenden wieder weg, da wir es nur noch mit diesen Makrospannungen zu tun haben:

$$\sigma_{ij} = n^* l a_j k_i = \frac{n^*}{B} a_i a_j (a_\nu a_\mu v_{\nu,\mu}). \quad [45]$$

Hierin stellt die vorerst nur als Abkürzung eingeführte Größe

$$B = \frac{1}{3\pi\mu r l^2} = \frac{2}{Rl^2} \quad [46]$$

die der Rotationsdiffusion zugeordnete Beweglichkeitskonstante dar. Wir können Gl. [45] noch vereinfachen, wenn wir beachten, daß der rechts in der Klammer stehende Ausdruck, der ja einen Skalar darstellt, als solcher gegen eine Vertauschung der Summationsindizes invariant sein muß. Daraus folgt wegen

$$a_\nu a_\mu v_{\nu,\mu} = a_\mu a_\nu v_{\mu,\nu} = \frac{1}{2} a_\nu a_\mu (v_{\nu,\mu} + v_{\mu,\nu}) = a_\nu a_\mu e_{\nu\mu}, \quad [47]$$

daß $v_{\nu,\mu}$ durch seinen symmetrischen Teil ersetzt werden kann:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{n^*}{B} a_i a_j (a_\nu a_\mu e_{\nu\mu}), \\ \boldsymbol{\sigma} &= \frac{n^*}{B} \mathbf{a} \mathbf{a} (\mathbf{a} \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{a}). \end{aligned} \quad [45a]$$

¹²⁾ Wollten wir unter $\boldsymbol{\sigma}$ die Gesamtspannung verstehen, so hätten wir von Gl. [42] noch das Integral $\int \boldsymbol{\sigma}^{(0)} \cdot d\mathbf{f} = 0$ abziehen müssen und erst danach zur Grenze übergehen dürfen. An Stelle von σ_{ij} würde dann $\sigma_{ij} - \sigma_{ij}^{(0)}$ in Gl. [45] auftreten.

Man berechnet damit sofort die Dissipationswärme zu:

$$Q = \sigma \cdot e = \frac{n^*}{B} (a \cdot e \cdot a)^2. \quad [48]$$

Dieses Ergebnis können wir auch direkt erhalten, wenn wir mit Hilfe der Gl. [40] und [41] die von der Flüssigkeit pro Zeiteinheit an den Hantelkugeln geleistete Arbeit berechnen und über alle Hantelkugeln summieren – d. h. mit $2n^*$ multiplizieren.

Wir haben bisher nur Hanteln einer bestimmten Orientierung a betrachtet. Wir wollen nun jedoch über alle Achsenrichtungen mitteln. Dann tritt n an die Stelle von n^* , und die Gl. [45a] und [48] gehen über in:

$$\sigma = \frac{n}{B} \overline{a a (a \cdot e \cdot a)}, \quad [49]$$

$$Q = \frac{n}{B} \overline{(a \cdot e \cdot a)^2}. \quad [50]$$

Unsere nächste Aufgabe muß also sein, die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Hantelachsen zu berechnen. Vorwegnehmend sei jedoch noch vermerkt, daß die Ausdrücke [49] und [50] nicht das vollständige Reibungsgesetz darstellen, sondern nur seinen sogenannten Strömungsanteil. Bei Berücksichtigung der Brownschen Bewegung tritt noch ein zweiter Anteil gleicher Größenordnung, der sogenannte Diffusionsanteil hinzu¹³⁾.

§ 2. Die Richtungsverteilung der Hantelachsen

Wie wir in § 1 bemerkten, ruft die Strömung an den Hanteln eine Richtungsänderung hervor. Sie ist durch die Tangentialkomponente der Relativgeschwindigkeit w gegeben:

$$\frac{l}{2} \dot{a} = w(tg) = w - w^{(n)} = \frac{l}{2} [a \cdot \nabla v - a(a \cdot \nabla v \cdot a)]. \quad [51]$$

Daraus folgt sofort:

$$\begin{aligned} \dot{a} &= a \cdot \nabla v - a(a \cdot \nabla v \cdot a), \\ \dot{a}_i &= a_\nu v_{i,\nu} - a_i(a_\nu a_\mu v_{\nu,\mu}). \end{aligned} \quad [52]$$

Da wir aus dieser Größe auf die Richtungsverteilung der Hantelachsen im Strömungsfeld schließen wollen, müssen wir sie auf ein Koordinatensystem beziehen, das in diesem Feld¹⁴⁾ ruht. Das führt uns auf die Über-

legungen von Kap. I, § 1 zurück, und wir erkennen leicht, daß wir unser obiges ∇v mit dem dort definierten ∇v^* identifizieren müssen. Eine Zerlegung in den symmetrischen und antisymmetrischen Anteil liefert dann unter Berücksichtigung der Gl. [47] die Beziehung:

$$\dot{a}_i = a_\nu \omega_{i\nu} + a_\nu e_{i\nu} - a_i(a_\nu a_\mu e_{\nu\mu}). \quad [53]$$

Der durch die Strömung hervorgerufenen Richtungsänderung, die wegen der Ungleichmäßigkeit der Winkelgeschwindigkeit zu einer von eins verschiedenen Verteilung der Orientierungen führt¹⁵⁾, überlagert sich die Diffusion, welche bestrebt ist, diese Verteilung einzuebenn. Die sich einstellende Wahrscheinlichkeitsverteilung $\varrho(a)$ ist also dadurch gekennzeichnet, daß ihre Veränderung infolge der Strömung $\dot{\varrho}^{(S)}$ durch die Veränderung infolge der Diffusion $\dot{\varrho}^{(D)}$ gerade kompensiert wird:

$$\dot{\varrho}^{(S)} + \dot{\varrho}^{(D)} = 0. \quad [54]$$

Den ersten Term gewinnen wir sofort aus der Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\varrho}^{(S)} + \text{Div}(\varrho \dot{a}) = 0, \quad [55]$$

der zweite folgt aus dem sogenannten 2. Fickschen Gesetz:

$$\dot{\varrho}^{(D)} = D \cdot \Delta \varrho. \quad [56]$$

In den Gl. [55] und [56] sind die Differentialoperatoren Div und Δ – in § 4 wird noch der Operator Grad hinzugefügt – natürlich auf die Kugeloberfläche bezogen, d. h.

$$\begin{aligned} \text{Grad} \varrho &= \left(\frac{\partial \varrho}{\partial \vartheta}, \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial \varrho}{\partial \varphi} \right), \\ \text{Div} \mathfrak{A} &= \frac{1}{\sin \vartheta} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} (\mathfrak{A}_\vartheta \sin \vartheta) + \frac{\partial \mathfrak{A}_\varphi}{\partial \varphi} \right], \\ \Delta \varrho &= \frac{1}{\sin \vartheta} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \varrho}{\partial \varphi^2} \right]. \end{aligned} \quad [57]$$

In Gl. [56] bedeutet D weiterhin die sogenannte Rotationsdiffusionskonstante. Für Hanteln ist ihr Wert nach W. und H. Kuhn, l. c.:

$$D = B \cdot kT = \frac{1}{3 \pi \mu r l^2} kT. \quad [58]$$

Diese Beziehung begründet die Benennung unserer Abkürzung Gl. [46]. Als Differentialgleichung für die Achsenverteilung erhalten wir damit die von Boeder und W. Kuhn gefundene Beziehung:

$$-\Delta \varrho + \frac{1}{D} \text{Div}(\varrho \dot{a}) = 0. \quad [59]$$

Diese Gleichung dürfte für unser Problem, d. h. nach Einsetzen von Gl. [53], kaum in geschlossener Form lösbar sein, doch läßt sich, solange man die Diffusionswirkung als vorherrschend betrachten und das Strö-

¹³⁾ Hierauf haben zuerst W. und H. Kuhn (l. c.) aufmerksam gemacht. Die dortige Behandlung des Problems unterscheidet sich von der unsrigen dadurch, daß dort nur die Couette-Strömung betrachtet und auch dafür nur die Dissipationswärme berechnet wird, während wir im folgenden die Spannungen und die Dissipation für die allgemeine Strömung bestimmen wollen.

¹⁴⁾ Genauer: im Feld des Deformationsgeschwindigkeitstensors. Denn nur für dieses Feld hat der Begriff „ruhen“ einen klaren Sinn, es kommt aber auch nur dieser Tensor in den Gl. [49] und [50] explizit vor.

¹⁵⁾ Hier wird gedanklich ein Übergang vom „Zeitmittel“ zum „Scharmittel“ vollzogen und somit das Ergodentheorem benutzt.

mungsglied als Störung auffassen kann, ein einfaches Näherungsverfahren dafür angeben¹⁶⁾.

Man entwickelt die Lösung nach Potenzen von $\frac{1}{D}$:

$$\varrho = \varrho_0 + \frac{1}{D} \varrho_1 + \frac{1}{D^2} \varrho_2 + \frac{1}{D^3} \varrho_3 + \dots \quad [60]$$

und findet damit nach Einsetzen in Gl. [59] und Separierung der Anteile mit jeweils gleicher Potenz von $\frac{1}{D}$ die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} -\Delta \varrho_0 &= 0 \\ -\Delta \varrho_1 + \text{Div}(\varrho_0 \dot{\mathbf{a}}) &= 0 \\ -\Delta \varrho_n + \text{Div}(\varrho_{n-1} \dot{\mathbf{a}}) &= 0 \end{aligned} \quad [61]$$

Die erste dieser Gleichungen ist der Spezialfall der Eigenwertgleichung

$$-\Delta \varrho = \lambda \varrho, \quad [62]$$

deren Lösungen bekanntlich durch die Kugelfunktionen

$$Y_{lm} = N_{lm} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}; \quad \lambda = l(l+1) \quad [63]$$

gegeben sind, worin $P_l^m(x)$ die Legendreschen Polynome und N_{lm} einen Normierungsfaktor bedeuten.

Die Normierung wird in der Literatur nicht einheitlich gehandhabt. Für die folgenden Rechnungen erweist es sich als vorteilhaft, $N_{lm} = 1$ zu wählen und das System in der einfachen Weise

$$Y_{lm} = P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad [64]$$

anzusetzen. Dann lautet die fundamentale Orthogonalitäts- und Normierungsrelation:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 Y_{l'm'} Y_{lm} d(\cos \vartheta) d\varphi \\ = \frac{1}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \delta_{ll'} \delta_{m'm}. \end{aligned} \quad [65]$$

Für die nullte Näherung unserer Verteilung ergibt sich einfach:

$$\varrho_0 = Y_{00} = 1. \quad [66]$$

Die weiteren Näherungen setzen wir als Reihenentwicklungen nach Kugelfunktionen an:

$$\varrho_n = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l r_{\lambda\mu}^{(n)} Y_{\lambda\mu}. \quad [67]$$

Durch Einsetzen in Gl. [61] finden wir nach Multiplikation mit Y_{l-m} , Integration über die Kugeloberfläche und Anwendung der Beziehung [65], wenn wir noch abkürzend die sogenannten Matrixelemente der Störung

$$M_{lm;\lambda\mu} = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 Y_{l-m} \text{Div}(\dot{\mathbf{a}} Y_{\lambda\mu}) d(\cos \vartheta) d\varphi \quad [68]$$

eingeführen:

$$r_{lm}^{(n)} = -\frac{1}{l(l+1)} \sum_{\lambda\mu} M_{lm;\lambda\mu} r_{\lambda\mu}^{(n-1)}. \quad [69]$$

Diese Koeffizienten sind in der Folge wichtiger als die daraus an Hand von Gl. [67] zusammengesetzten ϱ_n .

Die nach diesem Schema durchgeführte Berechnung der Matrixelemente und Entwicklungskoeffizienten ist eine elementare, für die höheren Näherungen allerdings

¹⁶⁾ Es entspricht formal dem sogenannten Schrödingerschen Störungsverfahren der Quantentheorie für ein nichtentartetes Problem.

recht mühsame Aufgabe. Sie soll nur kurz skizziert werden:

Zuerst muß man den Ausdruck [53] in Kugelkoordinaten umwandeln. Man findet dafür im Hauptachsensystem des Deformationsgeschwindigkeitstensors:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{a}} \cdot \dot{\mathbf{a}} = \frac{1}{2} \left[E_1 \sin \vartheta \cos \vartheta - \Omega^+ e^{i\varphi} - \Omega^- e^{-i\varphi} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} E_2 \sin \vartheta \cos \vartheta (e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi}) \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{a}}_{\varphi} = \frac{1}{2} \left[-2\omega_3 \sin \vartheta + \frac{1}{i} \Omega^+ e^{i\varphi} - \frac{1}{i} \Omega^- e^{-i\varphi} \right. \\ \left. - \frac{1}{2i} E_2 \sin \vartheta (e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi}) \right], \end{aligned} \quad [70]$$

in welchem die Abkürzungen die folgende Bedeutung haben:

$$\begin{aligned} E_1 = e_1 + e_2 - 2e_3, \quad \Omega^+ = \omega_2 + i\omega_1, \\ E_2 = e_1 - e_2, \quad \Omega^- = \omega_2 - i\omega_1. \end{aligned} \quad [71]$$

Die Matrixelemente berechnet man am einfachsten aus der Entwicklung von $\text{Div}(\dot{\mathbf{a}} Y_{\lambda\mu})$ nach Kugelfunktionen, denn als Umkehrung der Gl. [68] findet man

$$\text{Div}(\dot{\mathbf{a}} Y_{\lambda\mu}) = \sum_{lm} M_{lm;2\mu} Y_{lm}. \quad [72]$$

Die nichtverschwindenden Elemente zum Wert $\lambda = 0$ und 2 lauten:

$$\begin{aligned} M_{20;00} &= E_1 & M_{2\pm 1;2\pm 1} &= -\frac{3}{14} E_2 \\ M_{2\pm 2;00} &= -\frac{1}{4} E_2 & M_{20;2\pm 1} &= -3\Omega^{\mp} \\ M_{2\pm 1;2\pm 1} &= \frac{1}{14} E_1 \mp i\omega_3 \\ M_{2\pm 2;2\pm 1} &= \frac{1}{2} \Omega^{\pm} \\ M_{20;20} &= \frac{1}{7} E_1 & M_{20;2\pm 2} &= \frac{6}{7} E_2 \\ M_{2\pm 1;20} &= \frac{1}{2} \Omega^{\pm} & M_{2\pm 1;2\pm 2} &= -2\Omega^{\mp} \\ M_{2\pm 2;20} &= \frac{1}{28} E_2 & M_{2\pm 2;2\pm 2} &= -\frac{1}{7} E_1 \mp 2i\omega_3 \\ M_{40;20} &= \frac{6}{7} E_1 & M_{40;2\pm 2} &= \frac{6}{7} E_2 \\ M_{4\pm 2;20} &= -\frac{1}{28} E_2 & M_{4\pm 2;2\pm 2} &= \frac{1}{7} E_1 \\ M_{4\pm 4;2\pm 2} &= -\frac{1}{28} E_2. \end{aligned} \quad [73]$$

Mit diesen, sowie den entsprechenden Matrixelementen zum Index $\lambda = 4$ findet man die Entwicklungskoeffizienten:

$$\begin{aligned} r_{00}^{(0)} &= 1 & r_{20}^{(2)} &= \frac{1}{252} E_1^2 - \frac{1}{84} E_2^2 \\ r_{2\pm 1}^{(2)} &= \frac{1}{72} E_1 \Omega^{\pm} + \frac{1}{72} E_2 \Omega^{\mp} \\ r_{2\pm 2}^{(2)} &= \frac{1}{504} E_1 E_2 \pm \frac{i}{72} E_2 \omega_3 \\ r_{20}^{(1)} &= -\frac{1}{6} E_1 & r_{40}^{(2)} &= \frac{1}{140} E_1^2 + \frac{1}{280} E_2^2 \\ r_{2\pm 2}^{(1)} &= \frac{1}{24} E_2 & r_{4\pm 2}^{(2)} &= -\frac{1}{1680} E_1 E_2 \\ r_{4\pm 4}^{(2)} &= \frac{1}{13440} E_2^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
r_{20}^{(3)} &= \frac{1}{7560} E_1^3 + \frac{1}{2520} E_1 E_2^2 + \frac{1}{72} E_1 \Omega^+ \Omega^- + \frac{1}{144} E_2 (\Omega^+ \Omega^+ + \Omega^- \Omega^-) \\
r_{2\pm 1}^{(3)} &= -\frac{1}{2016} (E_1^2 - 3 E_2^2) \Omega^\pm + \frac{1}{1008} E_1 E_2 \Omega^\mp \pm \frac{i}{144} E_2 \Omega^\mp \omega_3 \pm \frac{i}{432} E_1 \Omega^\pm \omega_3 \\
r_{2\pm 2}^{(3)} &= -\frac{1}{30240} (E_1^2 + 3 E_2^2) E_2 \pm \frac{i}{1008} E_1 E_2 \omega_3 - \frac{1}{864} E_1 \Omega^\pm \Omega^\pm - \frac{1}{864} E_2 (\Omega^+ \Omega^- + 4 \omega_3^2) \\
r_{40}^{(3)} &= -\frac{1}{4620} E_1^3 + \frac{1}{1155} E_1 E_2^2 \\
r_{4\pm 1}^{(3)} &= -\frac{1}{4200} (2 E_1^2 + E_2^2) \Omega^\pm - \frac{1}{1400} E_1 E_2 \Omega^\mp \\
r_{4\pm 2}^{(3)} &= -\frac{1}{110880} (E_1^2 + 3 E_2^2) E_2 \mp \frac{i}{6300} E_1 E_2 \omega_3 \\
r_{4\pm 3}^{(3)} &= \frac{1}{25200} (E_1 E_2 \Omega^\pm + E_2^2 \Omega^\mp) \\
r_{4\pm 4}^{(3)} &= \frac{1}{221760} E_1 E_2^2 \pm \frac{i}{25200} E_2^2 \omega_3 \\
r_{60}^{(3)} &= -\frac{1}{5544} E_1^3 - \frac{1}{3696} E_1 E_2^2 \\
r_{6\pm 2}^{(3)} &= \frac{1}{887040} (8 E_1^2 + E_2^2) E_2 \\
r_{6\pm 4}^{(3)} &= -\frac{1}{2661120} E_1 E_2^2 \\
r_{6\pm 6}^{(3)} &= \frac{1}{31933440} E_2^3 \\
r_{20}^{(4)} &= -\frac{1}{33264} E_1^4 + \frac{1}{27720} E_1^2 E_2^2 + \frac{1}{24480} E_2^4 - \frac{1}{6048} (5 E_1^2 - 11 E_2^2) \Omega^+ \Omega^- \\
&\quad + \frac{1}{2016} E_1 E_2 (\Omega^+ \Omega^+ + \Omega^- \Omega^-) + \frac{1}{756} E_2^2 \omega_3^2 - \frac{i}{288} E_2 (\Omega^+ \Omega^+ - \Omega^- \Omega^-) \omega_3 \\
r_{2\pm 2}^{(4)} &= -\frac{1}{498960} E_1^3 E_2 - \frac{1}{63504} E_1 E_2^3 - \frac{1}{5184} E_1 E_2 \Omega^+ \Omega^- + \frac{1}{145152} (E_1^2 - 15 E_2^2) (\Omega^+ \Omega^+ + \Omega^- \Omega^-) \\
&\quad - \frac{1}{2268} E_1 E_2 \omega_3^2 - \frac{i}{3456} E_1 (\Omega^+ \Omega^+ - \Omega^- \Omega^-) \omega_3 \mp \frac{11 i}{90720} E_2^3 \omega_3 \\
&\quad \pm \frac{1}{145152} (E_1^2 - 9 E_2^2) (\Omega^+ \Omega^+ - \Omega^- \Omega^-) \mp \frac{i}{5184} (5 E_2 - 3 E_1) \Omega^+ \Omega^- \omega_3 \mp \frac{i}{648} E_2 \omega_3^3. \quad [74]
\end{aligned}$$

Damit läßt sich die Richtungsverteilung der Hantelachsen bis zur dritten Näherung vollständig und in den wichtigsten Termen sogar bis zur vierten Näherung bestimmen.

§ 3. Der Strömungsanteil des Reibungsgesetzes

Wir sind jetzt imstande, die Mittelung über die Gl. [49] und [50] von § 1, d. h. über die Funktionen

$$\begin{aligned}
s_{ik} &= \frac{n}{B} a_i a_k (a_\nu a_\mu e_{\nu\mu}), \\
q &= \frac{n}{B} (a_\nu a_\mu e_{\nu\mu})^2 \quad [75]
\end{aligned}$$

auszuführen, und entwickeln diese dazu nach Kugelfunktionen:

$$s_{ik} = \frac{n}{B} \sum_{lm} (s_{ik})_{lm} Y_{lm}, \quad q = \frac{n}{B} \sum_{lm} q_{lm} Y_{lm}. \quad [76]$$

Für die Entwicklungskoeffizienten finden wir die Gl. [77] (S. 41 oben).

Damit ergeben sich die gesuchten Mittelwerte der Funktionen [75] zu

$$\begin{aligned}
\sigma_{ik}^{(S)} &= \frac{n}{B} \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 q s_{ik} d(\cos \vartheta) d\varphi \\
&= \frac{n}{B} \sum_\nu \frac{1}{D_\nu} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} r_{lm}^{(\nu)} (s_{ik})_{l-m},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q^{(S)} &= \frac{n}{B} \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 q q d(\cos \vartheta) d\varphi \\
&= \frac{n}{B} \sum_\nu \frac{1}{D_\nu} \sum_m \frac{1}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} r_m^{(\nu)} q_{-m}. \quad [78]
\end{aligned}$$

Die direkte Berechnung von $Q^{(S)}$ ist für die höheren Näherungen sehr mühsam. Deshalb beschränken wir uns im folgenden auf die Spannungen, da man aus ihnen ja nach Gl. [36] die Dissipation ohnehin bestimmen kann. Die auf Grund von Gl. [78] unter Zuhilfenahme der Koeffizientenschemata [74] und [77] berechneten Werte lassen sich, wie zu erwarten war, nach Einführung der Invarianten K_1 bis K_6 in die Form des Reibungsgesetzes [29] bringen. Da der Ausdruck als ganzer sehr unhandlich wird, zerlegen wir ihn gleich in die einzelnen Viskositätsfunktionen. Es ergeben sich so für den Strömungsanteil die Gl. [79] (S. 41 unten).

§ 4. Der Diffusionsanteil des Reibungsgesetzes

Der Diffusionsanteil des Reibungsgesetzes hat seine Ursache darin, daß die Hanteln infolge der Brownschen Bewegung eine Relativbewegung gegen die Strömung ausfüh-

$$(s_{11})_{00} = \frac{1}{15} (3e_1 + e_2 + e_3)$$

$$(s_{11})_{20} = -\frac{1}{21} (6e_1 + 2e_2 - e_3)$$

$$(e_{11})_{2\pm 2} = \frac{1}{84} (6e_1 + e_3)$$

$$(s_{11})_{40} = \frac{1}{35} (3e_1 + e_2 - 4e_3)$$

$$(s_{11})_{4\pm 2} = \frac{1}{210} (e_3 - e_1)$$

$$(s_{11})_{4\pm 4} = \frac{1}{1680} (e_1 - e_2)$$

$$(s_{33})_{00} = \frac{1}{15} (e_1 + e_2 + 3e_3)$$

$$(s_{33})_{20} = \frac{1}{21} (e_1 + e_2 + 12e_3)$$

$$(s_{33})_{2\pm 2} = \frac{1}{84} (e_1 - e_2)$$

$$(s_{33})_{40} = -\frac{4}{35} (e_1 + e_2 - 2e_3)$$

$$(s_{33})_{4\pm 2} = \frac{1}{210} (e_1 - e_2)$$

$$(s_{13})_{2\pm 1} = \frac{1}{42} (3e_1 + e_2 + 3e_3)$$

$$(s_{13})_{4\pm 1} = -\frac{1}{140} (3e_1 + e_2 - 4e_3)$$

$$(s_{13})_{4\pm 3} = \frac{1}{840} (e_1 - e_2)$$

$$(s_{22})_{00} = \frac{1}{15} (e_1 + 3e_2 + e_3)$$

$$(s_{22})_{20} = -\frac{1}{21} (2e_1 + 6e_2 - e_3)$$

$$(s_{22})_{2\pm 2} = -\frac{1}{84} (6e_2 + e_3)$$

$$(s_{22})_{40} = \frac{1}{35} (e_1 + 3e_2 - 4e_3)$$

$$(s_{22})_{4\pm 2} = \frac{1}{210} (e_2 - e_3)$$

$$(s_{22})_{4\pm 4} = \frac{1}{1680} (e_2 - e_1)$$

$$(s_{12})_{2\pm 2} = \mp \frac{i}{84} (3e_1 + 3e_2 + e_3)$$

$$(s_{12})_{4\pm 2} = \pm \frac{i}{420} (e_1 + e_2 - 2e_3)$$

$$(s_{12})_{4\pm 4} = \mp \frac{i}{1680} (e_1 - e_2)$$

$$(s_{23})_{2\pm 1} = \mp \frac{i}{42} (e_1 + 3e_2 + 3e_3)$$

$$(s_{23})_{4\pm 1} = \pm \frac{i}{140} (e_1 + 3e_2 - 4e_3)$$

$$(s_{23})_{4\pm 3} = \mp \frac{i}{840} (e_1 - e_2)$$

$$q_{00} = \frac{1}{15} (3e_1^2 + 3e_2^2 + 3e_3^2 + 2e_1e_2 + 2e_1e_3 + 2e_2e_3)$$

$$q_{20} = \frac{2}{21} (-3e_1^2 - 3e_2^2 + 6e_3^2 - 2e_1e_2 + e_1e_3 + e_2e_3)$$

$$q_{2\pm 2} = \frac{1}{42} (3e_1^2 - 3e_2^2 + e_1e_3 - e_2e_3)$$

$$q_{40} = \frac{1}{35} (3e_1^2 + 3e_2^2 + 8e_3^2 + 2e_1e_2 - 8e_1e_3 - 8e_2e_3)$$

$$q_{4\pm 2} = \frac{1}{210} (-e_1^2 + e_2^2 + 2e_1e_3 - 2e_2e_3)$$

$$q_{4\pm 4} = \frac{1}{1680} (e_1^2 + e_2^2 - 2e_1e_2) \quad [77]$$

$$\eta_0^{(S)} = \frac{n}{B} \left[\frac{K_1}{15} + \frac{1}{D} \left(\frac{K_1^2}{315} - \frac{2K_2}{105} \right) + \frac{1}{D^2} \left(-\frac{K_1^3}{4725} + \frac{K_1K_2}{1575} + \frac{K_3}{105} \right) + \frac{1}{D^3} \left(-\frac{K_1^4}{31185} + \frac{4K_1^2K_2}{17325} - \frac{K_1K_3}{5775} - \frac{2K_2^2}{5775} - \frac{K_1^2K_4}{1890} - \frac{K_2K_4}{378} + \frac{K_6}{210} \right) + \dots \right]$$

$$\eta_1^{(S)} = \frac{n}{B} \left[\frac{1}{15} - \frac{1}{D} \frac{K_1}{630} - \frac{1}{D^2} \left(\frac{K_1^2}{4725} + \frac{4K_2}{1575} \right) - \frac{1}{D^3} \left(\frac{K_1^3}{311850} + \frac{K_1K_2}{51975} - \frac{K_3}{3850} - \frac{K_1K_4}{540} - \frac{K_5}{1890} \right) + \dots \right]$$

$$\eta_2^{(S)} = \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D} \frac{1}{105} + \frac{1}{D^2} \frac{K_1}{1260} + \frac{1}{D^3} \left(-\frac{K_1^2}{103950} + \frac{K_3}{34650} - \frac{K_4}{945} \right) + \dots \right]$$

$$\zeta_1^{(S)} = \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^2} \frac{K_1}{1260} - \frac{1}{D^3} \left(\frac{K_1^2}{18900} + \frac{11K_2}{18900} \right) + \dots \right]$$

$$\zeta_2^{(S)} = \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^2} \frac{1}{1260} + \frac{1}{D^3} \frac{13K_1}{75600} + \dots \right]$$

$$\zeta_3^{(S)} = \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^3} \frac{1}{25200} + \dots \right]$$

$$\xi_0^{(S)} = \frac{n}{B} \left[-\frac{1}{D^3} \left(\frac{K_1^2}{7560} + \frac{K_2}{1260} \right) \right]$$

$$\xi_1^{(S)} = \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^3} \frac{11K_1}{15120} + \dots \right]$$

$$\xi_2^{(S)} = \frac{n}{B} \left[-\frac{1}{D^3} \frac{1}{5040} + \dots \right]$$

ren¹⁷⁾. Die mittlere Geschwindigkeit ist durch das 1. Ficksche Gesetz gegeben:

$$\varrho w' = -\frac{l}{2} D \text{ Grad } \varrho, \quad [80]$$

worin Grad den in Gl. [57] definierten Kugelflächengradienten bezeichnet. Bei dieser Bewegung wird auf die Flüssigkeit eine Kraft von der Größe

$$\begin{aligned} \mathfrak{f}' &= R w' = -\frac{R l}{2} \frac{D}{\varrho} \text{ Grad } \varrho, \\ k_i' &= R w_i' = -\frac{R l}{2} \frac{D}{\varrho} \text{ Grad}_i \varrho \end{aligned} \quad [81]$$

ausgeübt. Diese Kräfte stehen mit den an der Flüssigkeit angreifenden Spannungen im Gleichgewicht, so daß wir auf ganz analoge Weise wie in § 1 den Ausdruck

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{(D)} &= -n^* l a_j k_i' = \frac{n^*}{B} \frac{D}{\varrho} a_j \text{ Grad}_i \varrho, \\ \sigma^{(D)} &= -n^* l \mathfrak{f}' a = \frac{n^*}{B} \frac{D}{\varrho} \text{ Grad } \varrho a \end{aligned} \quad [82]$$

finden¹⁸⁾. Mitteln wir über alle Richtungen, so wird daraus

$$\sigma_{ij}^{(D)} = \frac{n}{B} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 a_j D \text{ Grad}_i \varrho d(\cos \vartheta) d\varphi. \quad [83]$$

Wir setzen hierin

$$\text{Grad}_i \varrho = \frac{\partial \varrho}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_i} + \frac{\partial \varrho}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad [84]$$

ein und integrieren partiell. Da das Randintegral bei Integration über die gesamte

¹⁷⁾ Näheres siehe bei W. und H. Kuhn, l. c.

¹⁸⁾ Daß in Gl. [82] im Gegensatz zu Gl. [45] ein Minuszeichen steht, rührt davon her, daß $\mathfrak{f}'$ eine von der Kugel auf die Flüssigkeit, $\mathfrak{f}$ jedoch umgekehrt eine von der Flüssigkeit auf die Kugel ausgeübte Kraft darstellt.

$$\begin{aligned} \eta_0^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[-\frac{K_1}{15} - \frac{1}{D} \left(\frac{K_1^2}{315} - \frac{2K_2}{105} \right) - \frac{1}{D^2} \left(-\frac{K_1^3}{4725} + \frac{K_1 K_2}{1575} + \frac{K_5'}{90} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{D^3} \left(-\frac{K_1^4}{31185} + \frac{4K_1^2 K_2}{17325} - \frac{K_1 K_3}{5775} - \frac{2K_2^2}{5775} - \frac{K_1^2 K_4}{1890} + \frac{K_1 K_5}{1260} + \frac{K_2 K_4}{1890} + \frac{K_6}{630} \right) + \dots \right] \\ \eta_1^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{10} - \frac{1}{D} \frac{K_1}{105} - \frac{1}{D^2} \left(\frac{K_1^2}{3150} - \frac{K_2}{1050} - \frac{K_4}{180} \right) - \frac{1}{D^3} \left(-\frac{2K_1^3}{51975} + \frac{K_1 K_2}{11550} + \frac{K_3}{3850} - \frac{K_1 K_4}{7560} - \frac{K_5}{2520} \right) + \dots \right] \\ \eta_2^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D} \frac{1}{140} - \frac{1}{D^2} \left(\frac{K_1^2}{23100} - \frac{K_2}{7700} + \frac{K_4}{5040} \right) + \dots \right] \\ \xi_1^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D} \frac{1}{60} - \frac{1}{D^2} \frac{K_1}{420} + \frac{1}{D^3} \left(\frac{11K_2}{75600} - \frac{K_4}{2160} \right) + \dots \right] \\ \xi_2^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^2} \frac{1}{560} - \frac{1}{D^3} \frac{11K_1}{151200} + \dots \right] \\ \xi_3^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^3} \frac{11}{100800} + \dots \right] \\ \xi_0^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[-\frac{1}{D^2} \frac{K_1}{360} - \frac{1}{D^3} \left(\frac{K_1^2}{15120} - \frac{K_2}{1680} \right) + \dots \right] \\ \xi_1^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^2} \frac{1}{240} - \frac{1}{D^3} \frac{K_1}{2520} + \dots \right] \\ \xi_2^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^3} \frac{1}{3360} + \dots \right] \\ \psi_1^{(D)} &= \frac{n}{B} \left[-\frac{1}{D^3} \frac{1}{2880} + \dots \right] \end{aligned} \quad [88]$$

Kugeloberfläche verschwindet, finden wir:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{(D)} &= -\frac{n}{B} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \varrho D \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial x_i} a_j \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} a_j \right) \right\} d(\cos \vartheta) d\varphi. \end{aligned} \quad [85]$$

Dieser Ausdruck ist aber demjenigen für den Strömungsanteil [78] ganz analog, wenn wir nur an Stelle von Gl. [75]

$$s_{ik}' = -\frac{n^*}{B} \frac{D}{\sin \vartheta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial x_i} a_k \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} a_k \right) \right\} \quad [86]$$

einsetzen. Die entsprechende Entwicklung nach Kugelfunktionen führt auf die einfach gebauten Koeffizienten:

$$\begin{aligned} (s_{11}')_{20} &= -D \quad (s_{22}')_{20} = -D \quad (s_{33}')_{20} = 2D \\ (s_{11}')_{2\pm 2} &= \frac{1}{4} D \quad (s_{22}')_{2\pm 2} = -\frac{1}{4} D \quad (s_{33}')_{2\pm 2} = 0 \quad [87] \\ (s_{13}')_{2\pm 1} &= \frac{1}{2} D \quad (s_{23}')_{2\pm 1} = \mp \frac{i}{2} D \quad (s_{12}')_{2\pm 2} = \mp \frac{i}{4} D. \end{aligned}$$

Wir müssen beachten, daß infolge des in allen Koeffizienten auftretenden D die Ordnung der Näherung gegenüber den im vorigen § nach dem gleichen Verfahren gewonnenen um eine Einheit abnimmt. Da kein Koeffizient zum Index $l=0$ vorkommt, fangen die Glieder trotzdem genau wie dort mit der nullten Potenz von $\frac{1}{D}$ an. Um die dritte Näherung zu erfassen, müssen

aber nun einige Entwicklungskoeffizienten der Achsenverteilung bis zur vierten Näherung vorliegen, und zwar zumindest die in Schema [74] gegebenen $r_{20}^{(4)}$ und $r_{2\pm 2}^{(4)}$.

Sonst verläuft aber die Rechnung genau wie bei der Bestimmung des Strömungsanteils, und wir finden für die Viskositätsfunktionen die Ausdrücke:

§ 5. Diskussion des vollständigen Reibungsgesetzes

Wir fassen nun den Strömungsanteil [79] und den Diffusionsanteil [88] zusammen:

$$\begin{aligned}\eta_0 &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^2} \left(\frac{K_3}{105} - \frac{K_5}{90} \right) + \frac{1}{D^3} \left(-\frac{K_1 K_5}{1260} - \frac{K_2 K_4}{315} + \frac{K_6}{315} \right) + \dots \right] \\ \eta_1 &= \mu + \frac{n}{B} \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{D} \frac{K_1}{90} + \frac{1}{D^2} \left(-\frac{K_1^2}{1890} - \frac{K_2}{630} + \frac{K_4}{180} \right) + \frac{1}{D^3} \left(\frac{K_1^3}{28350} - \frac{K_1 K_2}{9450} + \frac{K_1 K_4}{504} + \frac{K_5}{1080} \right) + \dots \right] \\ \eta_2 &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D} \frac{1}{60} + \frac{1}{D^2} \frac{K_1}{1260} + \frac{1}{D^3} \left(-\frac{K_1^2}{18900} + \frac{K_2}{6300} - \frac{19 K_4}{15120} \right) + \dots \right] \\ \xi_1 &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D} \frac{1}{60} - \frac{1}{D^2} \frac{K_1}{630} + \frac{1}{D^3} \left(-\frac{K_1^2}{18900} - \frac{11 K_2}{25200} - \frac{K_4}{2160} \right) + \dots \right] \\ \xi_2 &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^2} \frac{13}{5040} + \frac{1}{D^3} \frac{K_1}{10080} + \dots \right] \\ \xi_3 &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^3} \frac{1}{3360} + \dots \right] \\ \xi_0 &= \frac{n}{B} \left[-\frac{1}{D^2} \frac{K_1}{360} + \frac{1}{D^3} \left(-\frac{K_1^2}{5040} - \frac{K_2}{5040} \right) + \dots \right] \\ \xi_1 &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^2} \frac{1}{240} + \frac{1}{D^3} \frac{K_1}{3024} + \dots \right] \\ \xi_2 &= \frac{n}{B} \left[\frac{1}{D^3} \frac{1}{10080} + \dots \right] \\ \psi_1 &= \frac{n}{B} \left[-\frac{1}{D^3} \frac{1}{2880} + \dots \right] \\ \psi_2 &= \frac{n}{B} [\dots] \\ \psi_3 &= \frac{n}{B} [\dots].\end{aligned}$$

[89]

In η_1 haben wir noch die Viskosität des Suspensionsmittels μ - s. § 1, insbesondere Gl. [38] - hinzugefügt¹⁹⁾.

Der Term

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_1 - \mu}{\mu} = 3\pi n r l^2 \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{D} \frac{K_1}{90} + \dots \right] \quad [90]$$

stellt die sogenannte spezifische Viskosität - genauer: spezifische Schubviskosität - dar. Wird diese Größe noch durch die Grammkonzentration c dividiert und dann zur Grenze verschwindender Verzerrungsgeschwindigkeit übergegangen, so erhält man die zur Kennzeichnung makromolekularer Substanzen vielfach benutzte Grenzviskositätszahl (intrinsic viscosity)

$$[\eta] = \lim_{\gamma \dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\pi r l^2 N_L}{2M}. \quad [91]$$

Hier bedeuten M das Molgewicht der Hantelmolekeln und N_L die Loschmidtsche Konstante. Ganz analog könnte man aus den andern Viskositätsfunktionen entsprechend spezifische Funktionen oder auch Grenzzahlen ableiten.

Aus dem Schema [89] geht hervor, daß sämtliche in Kapitel I vorhergesagten Funktionen im Reibungsgesetz der Hantelsuspension

wirklich vorkommen²⁰⁾. Ebenfalls treten darin zumeist alle möglichen Invariantenkombinationen auf, wenn auch mit recht un-

terschiedlichen positiven und negativen Zahlenfaktoren versehen. Bemerkenswert sind die Ausnahmen, d. h. die an sich möglichen Glieder, deren Koeffizienten jedoch verschwinden. So kommen in η_0 und ξ_0 - aber auch nur hier -, wie in Kapitel I vorhergesagt wurde, kein absolutes Glied und kein Glied mit K_4 allein vor. Dies gilt auch für Strömungsanteil und Diffusionsanteil für sich genommen. Weiterhin fällt auf, daß in η_0 nahezu alle im Strömungs- und Diffusionsanteil vorkommende Glieder sich bei der Zusammenfassung gegeneinander wegheben. Dies ist physikalisch einleuchtend, da die Volumenviskosität im wesentlichen durch die bei der Volumendilatation oder -kompression in Gasen auftretenden Temperaturänderungen verursacht wird, derartige Effekte in unserm Modell aber keine Berücksichtigung gefunden haben. Gleichfalls hebt sich in η_1 der

²⁰⁾ Bei den beiden Funktionen ψ_2 und ψ_3 , deren zugeordnete Tensoren vom 5. bzw. 6. Grad sind, haben wir dies zwar aus rechnerischen Gründen nicht explizit nachgewiesen, da wir dazu die 5. und 6. Näherung der Hantelachsen-Richtungsverteilung benötigt hätten. Doch ist es auf Grund der bei der Rechnung gewonnenen Einblicke nahezu mit Sicherheit vorherzusagen, daß diese bei der Weiterführung der Rechnung gleichfalls in Erscheinung getreten wären.

¹⁹⁾ Genau genommen bedeutet μ die Viskosität von Suspensionsmittel und Hantelkugeln, wenn nur die Hantelbindungen gelöst sind. Unsere Zusatzviskosität kennzeichnet ja nicht eigentlich das Einbringen der Hanteln, sondern die „Polymerisation“ (besser: „Dimersation“) der schon vorhandenen Hantelkugeln.

Term mit K_3 heraus. Damit sind aber auch schon alle Ausnahmen aufgezählt.

Wir wollen nun die Gl. [89] für den Fall der Couette-Strömung spezialisieren. Unter Benutzung der Beziehungen [33] finden wir leicht, wenn wir mit W. und H. Kuhn, l. c., noch abkürzend

$$\alpha = \frac{q}{4D} = \frac{q}{4B} \frac{1}{kT} \quad [92]$$

eingeführen:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= 0 & \xi_0 &= \frac{n}{BD} \left[\frac{1}{1260} \alpha^2 + \dots \right] \\ \eta_1 &= \mu + \frac{n}{B} \left[\frac{1}{6} + \frac{1}{35} \alpha^2 + \dots \right] & \xi_1 &= \frac{n}{BD^2} \left[\frac{1}{240} + \dots \right] \\ \eta_2 &= \frac{n}{BD} \left[\frac{1}{60} - \frac{107}{18900} \alpha^2 + \dots \right] & \xi_2 &= \frac{n}{BD^3} \left[\frac{1}{10080} + \dots \right] \\ \zeta_1 &= \frac{n}{BD} \left[\frac{1}{60} - \frac{1}{9450} \alpha^2 + \dots \right] & \psi_1 &= \frac{n}{BD^3} \left[-\frac{1}{2880} + \dots \right] \\ \zeta_2 &= \frac{n}{BD^2} \left[\frac{13}{5040} + \dots \right] & \psi_2 &= \frac{n}{BD^4} [\dots] \\ \zeta_3 &= \frac{n}{BD^3} \left[\frac{1}{3360} + \dots \right] & \psi_3 &= \frac{n}{BD^5} [\dots]. \end{aligned}$$

Die letzten in η_0 verbliebenen Terme haben sich jetzt auch noch gegenseitig weggehoben, so daß die Volumenviskosität identisch verschwindet. Die Schubviskosität und die erste Drehviskositätsfunktion zweiter Art nehmen mit der Scherung zu, die Querviskosität und die erste Drehviskositätsfunktion erster Art dagegen ab. Bei den andern steht nur noch das absolute Glied. Damit berechnen wir nun an Hand von Gl. [37] den Spannungstensor und die Dissipation:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \frac{n}{B^2 kT} \left[\frac{1}{30} - \frac{349}{18900} \alpha^2 \right] q^2 \\ \sigma_{22} &= \frac{n}{B^4 (kT)^3} \frac{1}{6720} q^4 \\ \sigma_{12} &= \left[\mu + \frac{n}{B} \left(\frac{1}{6} - \frac{4}{105} \alpha^2 \right) \right] q \\ Q &= \left[\mu + \frac{n}{B} \left(\frac{1}{6} - \frac{4}{105} \alpha^2 \right) \right] q^2. \end{aligned} \quad [94]$$

Hier ist einiges bemerkenswert. Zum ersten verschwindet trotz vorhandener Querviskosität der Weissenberg-Effekt bis auf einen Term vierter Ordnung, da η_2 in erster Näherung durch ζ_1 kompensiert wird. Zum zweiten nimmt der in σ_{12} und Q stehende q bzw. q^2 proportionale Klammerausdruck, welcher die der Couette-Strömung zugeordnete „effektive Viskosität“ darstellt, mit wachsender Schergeschwindigkeit ab. Dies ist zwar schon von W. und H. Kuhn gezeigt worden, aber wir kommen hier zu einem neuen Verständnis dieses Phänomens – denn diese Abnahme ist nicht eigentlich der Schubviskositätsfunktion η_1 , welche nach Gl. [93] ja zunimmt, zuzuordnen, sondern eine Wirkung der Drehviskositätsfunktion ξ_1 .

§ 6. Weitere Folgerungen

Den Rechnungen dieses Kapitels lag ein sehr spezielles Modell zu Grunde, doch haben die dabei gewonnenen Ergebnisse in verschiedener Hinsicht einen wesentlich größeren Gültigkeitsbereich. Wie W. und H. Kuhn gezeigt haben, lassen sie sich unverändert auf eine Suspension starrer Stäbchen anwenden, wobei lediglich die Konstante B einen andern Wert annimmt, aber auch darüber hinaus kennzeichnen sie zumindest qualitativ ganz allgemein das Verhalten verdünnter Suspensionen und Lösungen von Teilchen mit permanenter Formanisotropie.

Die Analyse der Hantelsuspension ergab, daß das Auftreten der Drehviskositätsfunktionen seine Ursache in der Abhängigkeit der Achsenverteilung vom Rotationsgeschwindigkeitstensor findet. Dies ist aber auch die Ursache für die Drehung des Auslöschwinkels der Strömungsdoppelbrechung. Daraus resultiert ganz allgemein eine enge Verknüpfung dieser beiden Phänomene: Flüssigkeiten, bei denen ein Drehen des Auslöschwinkels zu beobachten ist, werden im allgemeinen ebenfalls Drehviskosität besitzen, können also keine Reinerschen Flüssigkeiten sein.

Umgekehrt sehen wir aus diesen Überlegungen aber auch, in welchen Fällen Drehviskosität nicht auftreten kann, nämlich dann, wenn die Strukturelemente keine permanente Formanisotropie besitzen und infolgedessen keine ungleichmäßige Rotation dieser Teilchen erfolgt. Das einfachste Beispiel für eine derartige Reinersche Flüssigkeit ist wohl die Suspension elastischer Kugeln: Hier entsteht infolge der Einwirkung des Deformationsgeschwindigkeitstensors wohl eine induzierte Formanisotropie, d. h. eine Verzerrung zu Ellipsoiden. Aber diese rotieren nicht, sondern ihre Achsen fallen zumindest in erster Näherung mit den Tensorhauptachsen zusammen und infolgedessen sind auch σ und e koaxial.

Ersetzt man allerdings diese rein elastischen Kugeln durch visko-elastische, so bewirkt die Rotation des Strömungsfeldes eine der Relaxationszeit in erster Näherung proportionale Verdrehung der Ellipsoidachsen gegenüber den Deformationsgeschwindigkeitshauptachsen, und infolgedessen treten dann auch wieder Drehviskositätsterme auf. Ein derartiger Effekt ist beispielsweise in Lösungen statistisch verknäuelter Fadenmolekeln mit großer innerer Steifheit zu erwarten.

Schluß

Gegenstand der vorgelegten Untersuchung ist eine Flüssigkeit, in der nur die beiden

Tensoren der Spannung und der Verzerrungsgeschwindigkeit auftreten. Doch dürfte die im ersten Kapitel entwickelte Methode ohne wesentliche Änderungen auch auf Reibungsgesetze anzuwenden sein, in denen noch weitere Tensoren – etwa die Verzerrungen selbst oder auch ihre Ableitungen – vorkommen.

Wesentlich scheint uns jedoch gerade die Verbindung derartiger allgemeiner Betrachtungen mit der detaillierten Analyse von Modellsustanzen zu sein, da man auf diese Weise die Probleme von zwei Seiten her eingrenzen kann: Die allgemeinen Überlegungen führen zu einer Übersicht in bezug auf die Typen der überhaupt möglichen Phänomene, während die Modelluntersuchungen das wirkliche Verständnis dieser Phänomene vermitteln.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. W. Meskat für die stetige Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. Pawlowski für zahlreiche wertvolle Anregungen und Herrn stud. rer. nat. H. Felsch für seine Hilfe bei der Durchführung der teilweise recht mühsamen Rechnungen herzlich danken.

Schrifttum

- 1) Sommerfeld, A., Theoretische Physik, Bd. II. Vgl. S. 72 und 73, (Wiesbaden 1947).
- 2) Lagally, M., Vektorrechnung (Leipzig 1945).
- 3) Duschek, A. und A. Hochrainer, Grundzüge der Tensorrechnung; 1. Teil: Tensoralgebra (Wien 1954).
- 4) Reiner, M., Amer. J. Math. **67**, 350 (1945).
- 5) Kuhn, W. und H., Helv. Chim. Acta **28**, 97 (1945); Kuhn, W. und H. und P. Buchner, Erg. exakt. Naturwiss. **25**, 1 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951).
- 6) Peterlin, A., Z. Phys. **111**, 232 (1938); Kolloid-Z. **86**, 230 (1939); Kap. 11 u. 12 in H. A. Stuart, Physik der Hochpolymeren, Bd. II (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953).

Zusammenfassung

Es wird der Fließvorgang in einer (kompressiblen) Flüssigkeit untersucht, in welcher der Spannungstensor in allgemeiner Weise von dem vollständigen Tensor der Verzerrungsgeschwindigkeit – nicht nur seinem symmetrischen Teil, dem Deformationsgeschwindigkeitstensor – abhängt, in der jedoch keine Relaxationseffekte auftreten.

Die Forderung der Invarianz des Reibungsgesetzes gegen starre Rotation führt zur Auszeichnung der-

jenigen Koordinatensysteme, in denen die Hauptachsen des Deformationsgeschwindigkeitstensors ruhen. Die für nichtkristalline Flüssigkeiten bei Abwesenheit von Einflüssen äußerer (z. B. elektrischer oder magnetischer) Felder weiterhin zu stellende Forderung der Invarianz gegen orthogonale Transformationen führt auf die Existenz einer Folge von zwölf skalaren Funktionen der Invarianten des Verzerrungsgeschwindigkeitstensors. Die drei ersten dieser Funktionen können als eine Verallgemeinerung der Koeffizienten der Volumenviskosität, Schubviskosität und Querviskosität (cross viscosity) aufgefaßt werden, die weiteren – als Drehviskositätsfunktionen erster, zweiter und dritter Art bezeichneten – beschreiben die Wechselwirkung von Rotations- und Deformationsgeschwindigkeit und bewirken, daß die Koaxialität von Spannungs- und Deformationsgeschwindigkeitstensor aufgehoben wird.

Anschließend wird das Reibungsgesetz einer Hantelsuspension für den Fall der allgemeinen Strömung unter Berücksichtigung der Brownschen Bewegung exakt berechnet. Dies erfordert die Lösung der Boeder-Kuhnschen Differentialgleichung für die Richtungsverteilung der Hantelachsen, die man mit Hilfe eines Störungsverfahrens durch Entwicklung nach Kugelfunktionen gewinnt. Man findet, daß in diesem Reibungsgesetz alle zwölf vorgenannten Viskositätsfunktionen wirklich auftreten und verschiedene Effekte bedingen, die einer experimentellen Nachprüfung grundsätzlich zugänglich sind und die außerdem mit den bei der Strömungsdoppelbrechung beobachteten Phänomenen ursächlich zusammenhängen.

Zum Schluß wird einsichtig gemacht, daß „Drehviskosität“ stets dann auftritt, wenn in der Flüssigkeit Strukturelemente mit permanenter Formanisotropie vorhanden sind, jedoch nicht zu erwarten ist, wenn solche Formanisotropie nicht vorliegt oder aber lediglich durch die vom Strömungsfeld hervorgerufenen Kräfte relaxationsfrei induziert wird.

Diskussion

W. Meskat (Leverkusen): Derartige Invarianzbetrachtungen in Verbindung mit Modellvorstellungen (Hantelmodell) über die molekulare Struktur von Flüssigkeiten führen trotz der rein theoretischen Natur der Überlegungen zu einem Reibungsgesetz, das auch eine wesentliche Bedeutung für die Praxis hat, da man aus dem erhaltenen Reibungsgesetz alle Phänomene ablesen kann, die unter solchen Voraussetzungen in einer Flüssigkeit auftreten können, wie z. B. das Auftreten der cross viscosity und das Nichtauftreten des Weissenberg-Effektes usw. Die bisher bei der Aufweitung eines Flüssigkeitsfadens unmittelbar nach dem Austritt aus der Düse für diesen Effekt verantwortlich gemachten elastischen Eigenschaften können ebenso dem Vorhandensein einer cross viscosity zugeschrieben werden, so daß sich neue Folgerungen ergeben.

Ebenso erhält die experimentelle Praxis Anregungen zum Nachweis dieser Effekte.

Über die Konstruktion von Gleitflächen*)

Von H. Jung (Stuttgart)

Mit 17 Abbildungen in 26 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 3. Februar 1956)

1. Einleitung

Wir geben einen isotropen, homogenen ideal-plastischen Körper vor, der durch Oberflächenkräfte so belastet wird, daß er fließt. In einem derartigen Körper lassen sich Volumenelemente angeben, auf deren Oberflächen nur Normalspannungen wirken. Die Flächenelemente stehen bei einem solchen Volumenelement senkrecht zu den Hauptspannungsrichtungen.

Sind die Oberflächenkräfte derart, daß sich im Körper ein ebener Deformationszustand ausgebildet, so ist die zum ebenen Deformationszustand senkrechte Richtung Hauptspannungsrichtung. Schneidet man den Körper mit einer Ebene senkrecht zu dieser Hauptspannungsrichtung, so lassen sich in dieser Ebene zwei aufeinander senkrechte Richtungen angeben, die zusammen mit der bekannten Hauptspannungsrichtung Ebenen bilden, in denen die Schubspannungen einen Extremwert annehmen und im Falle des ideal-plastischen Körpers konstant sind. Diese Ebenen hüllen die Gleitflächen ein. Die beiden aufeinander senkrecht stehenden Ebenen werden am einfachsten mit Hilfe des Mohrschen Spannungskreises bestimmt.

Wie der Mohrsche Spannungskreis sich in die Tensordarstellung des Spannungszustandes und in die Theorie der ideal-plastischen Körper einordnet, wird in Ziffer 2 gezeigt. Ziffer 3 gibt die Abbildung der Gleitflächen in die σ, τ -Ebene und eine $\sigma, 2K\Theta$ -Ebene. Aus diesen Abbildungen lassen sich die bekannten Sätze von Hencky und Prandtl einfach herleiten. Die von H. Geiringer gegebenen Sätze für die Deformationsgeschwindigkeiten werden mit Hilfe einer Hodographenebene gedeutet, wobei gezeigt werden konnte, wie das Gleitflächennetz sich eindeutig auf die Hodographenebene abbilden läßt. (Ziffer 4.) Es ergibt sich, daß die Sätze von Prandtl auch in der Hodographenebene ihre Gültigkeit behalten. Die Anwendung

dieser auf W. Prager¹⁾ und R. Sauer²⁾ zurückgehenden Methoden wird dann noch in Ziffer 4 am Beispiel des Walzvorganges gezeigt.

2. Der Mohrsche Spannungskreis

Die in einem belasteten Körper wirkenden Spannungen lassen sich bei einem raumfesten x, y, z -Koordinatensystem durch den symmetrischen Spannungstensor vorgeben.

$$\mathfrak{P} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad [1]$$

Bezeichnen wir mit u den Geschwindigkeitsvektor eines Punktes im Innern dieses Körpers, so werden die Verzerrungsgeschwindigkeiten definiert durch

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial j} + \frac{\partial v_j}{\partial i} \right); \quad i, j = x, y, z. \quad [2]$$

In Gl. [2] ist z. B. v_x die Komponente in x -Richtung des Geschwindigkeitsvektors u . Durch Gl. [2] sind die Komponenten des Verzerrungsgeschwindigkeitstensors γ vorgegeben.

$$\mathfrak{S} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad [3]$$

Nach R. v. Mises³⁾ ist γ unabhängig von dem hydrostatischen Spannungszustand

$$\sigma_0 = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}).$$

Spaltet man von Gl. [1] diesen hydrostatischen Spannungszustand ab, dann zerlegt sich $\mathfrak{P}$ in den Kugeltensor $\mathfrak{P}_0$ und den Deviator $\bar{\mathfrak{P}}$

$$\mathfrak{P}_0 = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix}; \quad \bar{\mathfrak{P}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} - \sigma_0 & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} - \sigma_0 & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} - \sigma_0 \end{pmatrix}. \quad [4]$$

Mit Gl. [3] und [4] wird der ideal-plastische Körper definiert durch die Tensorgleichung

$$\gamma = \lambda \bar{\mathfrak{P}}. \quad [5]$$

¹⁾ Prager, W., *Geometrical Discussion* (Stockholm 1953).

²⁾ Sauer, R., Über die Gleitkurvennetze, *Z. angew. Math. Mech.* **29**, 274–279 (1949).

³⁾ Mises, R. v., *Mechanik der festen Körper*; Göttinger Nachr. **1913**, 1323–1325.

*) Vortrag, gehalten auf der wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung e. V. in Bad Oeynhausen am 20. 10. 1955. — Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Baier, zum 50. Geburtstag gewidmet.

In Gl. [5] ist λ ein nur vom Ort abhängiger Parameter. Aus der Tensorgleichung [5] folgt weiter, daß die ideal-plastische Deformation volumgetreu ist

$$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = 0. \quad [6]$$

Beschränken wir uns auf ebene Deformationszustände, so ist

$$v_z = 0; \quad \frac{\partial}{\partial z} = 0.$$

Der Tensor Gl. [3] geht damit über in

$$\bar{\mathfrak{S}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & 0 \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad [3a]$$

Aus Tensorgleichung [5] folgt dann

$$\sigma_{xz} = \sigma_{zy} = 0; \quad \sigma_{zz} = \sigma_0 = \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}); \quad \varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{yy}. \quad [7]$$

Zu der Tensorgleichung [5] tritt noch die Bedingung, daß für den ideal-plastischen Körper die Spannungen einer „Grenzbedingung“ unterworfen werden müssen. Der Körper wird sich dann plastisch deformieren, wenn die Bedingung erfüllt ist

$$\left| \begin{matrix} \sigma_{xx} - \sigma_0 & \sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} - \sigma_0 \end{matrix} \right| + \left| \begin{matrix} \sigma_{yy} - \sigma_0 & \sigma_{yz} \\ \sigma_{yz} & \sigma_{zz} - \sigma_0 \end{matrix} \right| + \left| \begin{matrix} \sigma_{zz} - \sigma_0 & \sigma_{zx} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{xx} - \sigma_0 \end{matrix} \right| = 2 K^2. \quad [8]$$

Durch die Grenzbedingung Gl. [8] unterscheidet sich der ideal-plastische Körper von den viskosen Flüssigkeiten.

Wir führen, um zu einer geometrischen Darstellung der verwendeten Tensorgleichungen zu kommen, die Hauptspannungsrichtungen ein, die sich aus der Säkulargleichung des Tensors bestimmen.

$$\left(\frac{1}{\gamma} \right)^3 - \left(\frac{1}{\gamma} \right)^2 J_1 + \frac{1}{\gamma} J_2 - J_3 = 0. \quad [9]$$

Die in Gl. [9] auftretenden Tensorinvarianten sind

$$J_1 = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz};$$

$$J_2 = \sigma_{xx}\sigma_{yy} + \sigma_{yy}\sigma_{zz} + \sigma_{zz}\sigma_{xx} + \sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{zx}^2;$$

$$J_3 = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{vmatrix}.$$

Durch die Hauptspannungsrichtungen ist ein orthogonales Koordinatensystem gegeben, in dem sich der Spannungstensor Gl. [1] als Vektor darstellt (Abb. 1). In den Hauptspannungen wird

$$\mathfrak{P} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{P}_0 = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix};$$

$$\bar{\mathfrak{P}} = \begin{pmatrix} \sigma_1 - \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 - \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 - \sigma_0 \end{pmatrix}. \quad [10]$$

Im Hauptachsensystem $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ist der Kugeltensor $\mathfrak{P}_0$ ein Vektor mit dem Richtungs-

cosinus $\frac{1}{\sqrt{3}}$ zu den drei Hauptachsenrichtungen. $\bar{\mathfrak{P}}$ ist ein Vektor in einer zu $\mathfrak{P}_0$ senkrechten Ebene.

Die Plastizitätsbedingung Gl. [8] ergibt einen Kreiszylinder mit dem Durchmesser $2 K$ und dem Vektor $\mathfrak{P}_0$ als Achse.

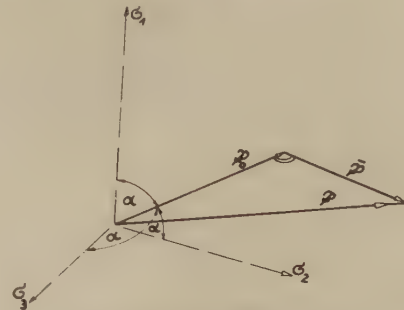


Abb. 1. Vektordarstellung des Tensors φ

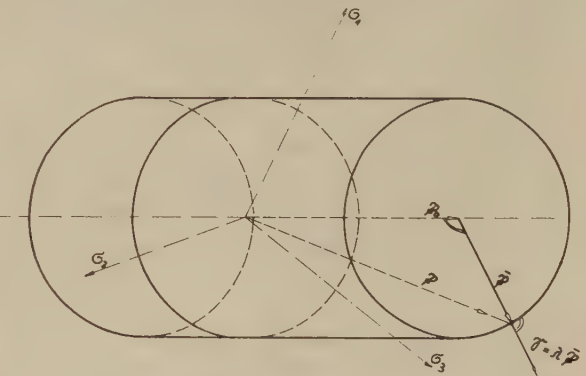


Abb. 2. Plastizitätsbedingung

Tensorgleichung [5] sagt aus, daß der Vektor $\bar{\mathfrak{S}}$ im Hauptachsensystem normal zur Zylinderoberfläche ist (Abb. 2).

Der durch Gl. [7] definierte ebene Deformationszustand stellt sich als Schnitt senkrecht zur Achse des Zylinders dar (Abb. 2). Projiziert man diese Kreise durch parallele Strahlen auf eine durch den Koordinatenursprung zu $\mathfrak{P}_0$ senkrechte Ebene, so ergibt sich die Darstellung des Spannungszustandes durch den Mohrschen Spannungskreis (Abb. 3). Die Projektionsstrahlen bilden mit dem Vektor $\mathfrak{P}_0$ und der Bildebene ($\sigma; \tau$) jeweils Winkel von 45° , wodurch die Projektionsrichtung eindeutig vorgeschrieben ist.

Mit Hilfe des Mohrschen Spannungskreises lassen sich einfach die beim ebenen Deformationszustand auftretenden Hauptspannungen ermitteln. W. Prager⁴⁾ hat gezeigt,

⁴⁾ Prager, W., Fußnote ¹⁾ auf S. 46.

wie sich ein Punkt der physikalischen Ebene auf einen Punkt der Spannungsebene abbilden läßt (Abb. 4).

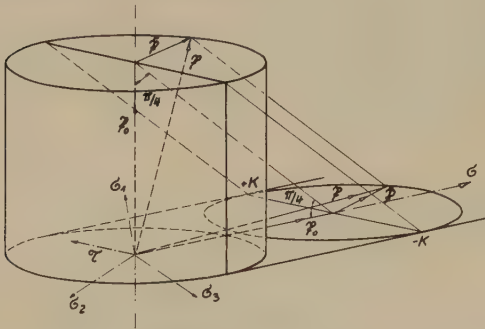


Abb. 3. Spannungstensor und Mohrscher Spannungskreis

Gegeben sind die Spannungen σ_{xx} und σ_{xy} in einem Flächenelement. Durch die Plastizitätsbedingung Gl. [8] ist bei Berücksichtigung von Gl. [7] damit auch σ_{yy} und der

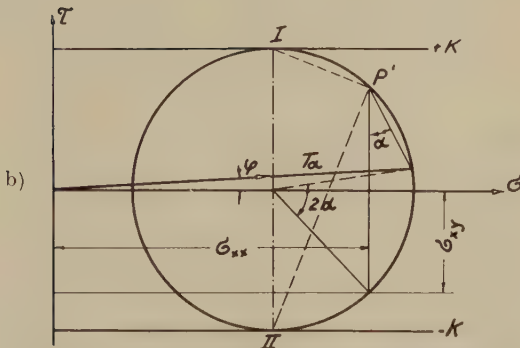
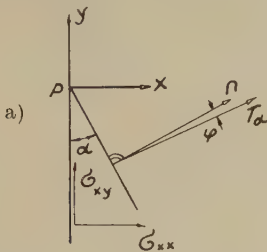


Abb. 4a und 4b. Der Mohrsche Spannungskreis

Spannungskreis ($\tau_{max} = \sigma_{xy,max} = K$) bestimmt. Zieht man durch den Punkt $(\sigma_{xx}; \sigma_{xy})$ eine Gerade parallel zum Flächenelement, so ist der zweite Schnittpunkt mit dem Spannungskreis der Bildpunkt P' für den Spannungszustand, der im Punkt P der physikalischen Ebene herrscht. Verbindet man P' mit I , so ist dadurch die erste Gleitrichtung $[\sigma_0 = \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}); \tau = K]$; und durch $P' II$ die zweite Gleitrichtung $[\sigma_0 = \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}); \tau = -K]$ gegeben. Aus Abb. 3 und 4 ergibt sich, daß dem Punkt P' in der Spannungsebene ein Punkt P'' auf der Plastizitätsfläche zugeordnet ist.

Ist T_α eine Oberflächenkraft, so zeigt Abb. 4, wie sich der Bildpunkt für den sich daraus ergebenden Spannungszustand finden läßt. Der Kraft T_α kann noch ein zweiter Spannungszustand zugeordnet werden, der auf eine Lösung mit größerem hydrostatischen Spannungszustand führt. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die von A. Winzer⁵⁾ eingeführten singulären Flächen des Spannungszustandes der Übergang von der „weichen“ auf die „harte“ Lösung sind. Stellt man diesen Übergang in der Spannungsebene dar, so ergibt sich, daß auf diesen singulären Flächen nur Normalkräfte übertragen werden.

3. Die Sätze von Hencky und Prandtl

Es ist P_1, P_2, P_3 eine Gleitfläche erster Art und P_1, Q_2, Q_3 eine Gleitfläche zweiter Art (Abb. 5a). Das Volumelement $P_1 P_2 Q_2 Q_3$ muß im Gleichgewicht sein. Mit Abb. 5b bzw. 5c erhält man damit, wenn Größen klein zweiter Ordnung vernachlässigt werden

$$d\sigma = 2Kd\theta \text{ für eine Gleitfläche erster Art,} \\ d\sigma = -2Kd\theta \text{ für eine Gleitfläche zweiter Art. [11]}$$

Die Gl. [11] sind die Sätze von Hencky⁶⁾. Aus Gl. [11] folgt: Die Bilder der Gleitflächen in der Spannungsebene (σ, τ) sind

⁵⁾ Winzer, A., J. Appl. Mech. 15, 261–264 (1948).

⁶⁾ Hencky, H., Über einige statisch bestimmten Fälle, Z. angew. Math. Mech. 3, 241–251 (1923).

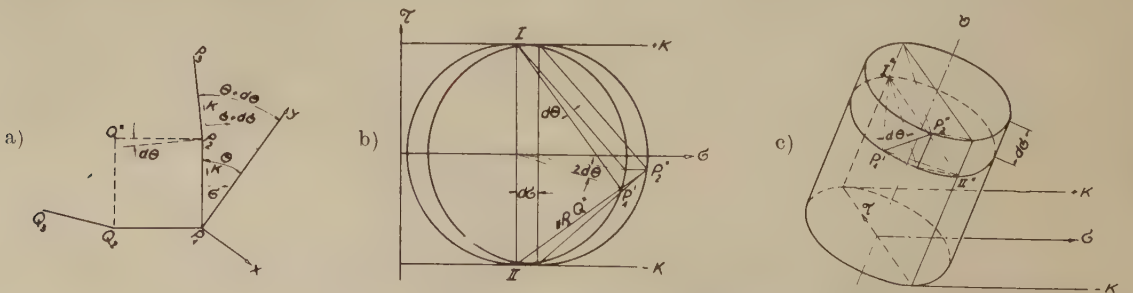


Abb. 5a, 5b und 5c. Die Bilder der Gleitebenen

Zykloiden. Das Bild einer Gleitfläche erster Art ergibt sich, wenn der Spannungskreis auf der Geraden $\tau = +K$ abrollt. Das Bild einer Gleitfläche zweiter Art ergibt sich, wenn der Kreis auf der Geraden $\tau = -K$ abrollt⁷⁾.

Aus Gl. [11] und Abb. 5c entnimmt man: Das Bild einer Gleitfläche erster Art ist auf der Plastizitätsfläche eine rechtsdrehende Schraubenlinie. Die Gleitfläche zweiter Art bildet sich als linksdrehende Schraubenlinie

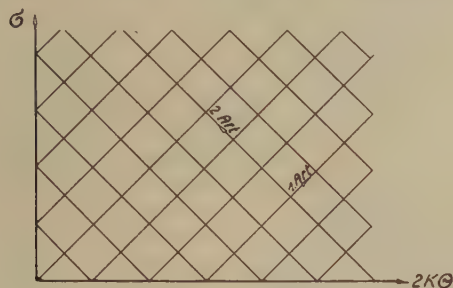


Abb. 6. Mantel der Plastizitätsfläche der Gleitflächen

ab. Wickelt man den Mantel der Plastizitätsfläche in die Ebene ab, so sind die Bilder der Gleitflächen in dieser $\sigma, 2K\Theta$ -Ebene Gerade, die sich unter 45° schneiden (Abb. 6).

Aus der Abbildung der Gleitflächen in die Spannungsebene lassen sich noch die Sätze von Prandtl herleiten.

Man benützt hierzu die Tatsache, daß die Evoluten von Zykloiden wieder Zykloiden sind. Aus Abb. 7 entnimmt man sofort unter Berücksichtigung der positiven Abrollrichtung

$$dR_2 = -dS_1; \quad dS_2 = -dR_1 \text{ (Prandtl)}^{8)}. \quad [12]$$

Gegeben sind zwei Gleitflächen erster Art. Zieht man in den Schnittpunkten dieser beiden Gleitflächen mit den Gleitflächen zweiter Art die Tangenten an die Gleitflächen erster Art, so ist der Winkel, den diese beiden Gleitflächen einschließen, konstant. Entsprechendes gilt für die Gleitflächen zweiter Art.

Der geometrische Beweis ergibt sich aus der Ähnlichkeit entsprechender Dreiecke der physikalischen Ebene und der Spannungsebene.

In Abb. 7b ist noch gezeigt, wie aus den bekannten Punkten A, B und C einer Masche des Gleitebenenfeldes der Punkt D konstruiert werden kann.

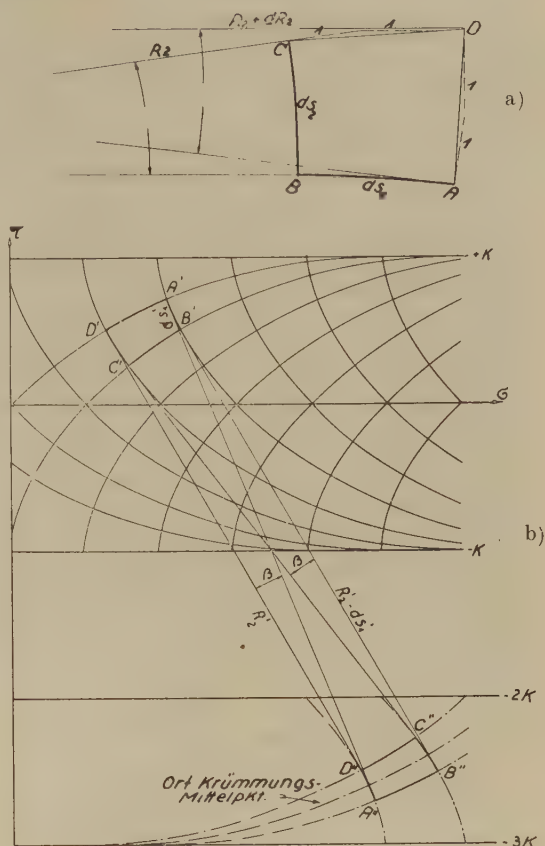


Abb. 7a und 7b. Sätze von Prandtl

4. Die Sätze von H. Geiringer und ihre Erweiterung

Eine Gleitfläche ist dadurch gekennzeichnet, daß sie sich während der Deformation weder verlängert, noch verkürzt.

Es ist $P_1P_2P_3$ eine Gleitebene erster Art und $P_1Q_2Q_3$ eine Gleitfläche zweiter Art. v_1 sei die Geschwindigkeitskomponente der Deformationsgeschwindigkeit in Richtung P_1P_2 , v_2 die Geschwindigkeitskomponente in Richtung P_1Q_2 . Damit das Linienelement P_1P_2 nicht verzerrt wird, muß die Geschwindigkeit $v_1 + dv_1$ entlang P_2P_3 und die Geschwindigkeit v_2 im Punkt P_2 gerade v_1 ergeben.

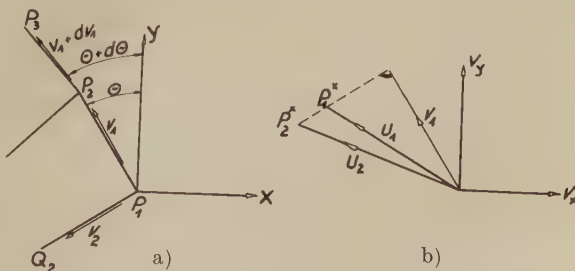


Abb. 8a und 8b. Sätze von H. Geiringer

⁷⁾ Prager, W., Fußnote ¹⁾ auf S. 46.

⁸⁾ Prandtl, L., Anwendungsbeispiele, Z. angew. Math. Mech. 3, 401-407 (1923).

Mit Abb. 8 erhält man dann die Sätze von H. Geiringer^{a)}, wenn Größen klein zweiter Ordnung vernachlässigt werden,

$$dv_1 = v_2 d\Theta; dv_2 = -v_1 d\Theta. \quad [13]$$

Ist u_1 die Geschwindigkeit im Punkt P_1 , u_2 die Geschwindigkeit im Punkt P_2 , dann ergibt sich aus Gl. [13]:

Die Projektion von u_1 auf P_1P_2 im Punkt P_1 ist gleich der Projektion von u_2 im Punkt P_2 auf die Richtung P_1P_2 .

Zeichnet man für die Geschwindigkeiten den Hodograph (Abb. 8b), und ist der Endpunkt von u_1 der Bildpunkt P_1^* des Punktes P_1 in der physikalischen Ebene, entsprechend der Endpunkt von u_2 der Bildpunkt P_2^* von P_2 , so steht die Verbindungslinie $P_1^*P_2^*$ senkrecht auf P_1P_2 . Das Gleitliniennetz läßt sich damit eindeutig auf die Hodographenebene abbilden. Bei dieser Abbildung ist zu beachten, daß die Grenzgleitebenen, die den idealplastischen Körper von dem noch elastischen Körper trennen, singuläre Flächen in bezug auf die Deformationsgeschwindigkeiten sind.

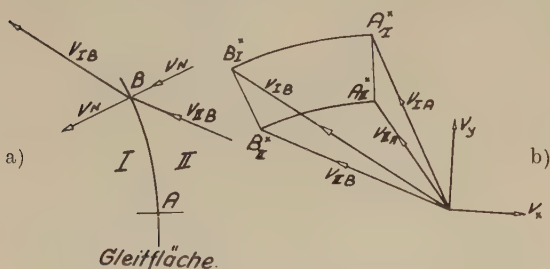


Abb. 9a und 9b. Singuläre Fläche

An derartigen singulären Flächen (Abb. 9a) ändert die Normalkomponente der Geschwindigkeit v_N ihren Betrag nicht, während die Tangentialkomponente v_T sich sprunghaft ändert. Die Darstellung einer derartigen singulären Fläche ist in Abb. 9b in der Hodographenebene gegeben.

Aus Gl. [13] erhält man mit den Bezeichnungen der Abb. 9

$$dv_{1I} - dv_{1II} = 0; dv_{2II} - dv_{2I} = 0, \quad [14]$$

je nachdem, ob die singuläre Fläche eine Gleitebene erster Art oder zweiter Art ist.

Ist die Quadratmasche $ABCD$ des Gleitliniennetzes gegeben, so läßt sich, wenn die Geschwindigkeiten in den Punkten ABC bekannt sind, die Masche in der Hodographenebene zeichnen (Abb. 10). Aus Abb. 10 entnimmt man, daß die von Prandtl abgeleiteten Sätze auch für das orthogonale Netz in

^{a)} Geiringer, H., Fondements mathématiques (Paris 1937).

der Hodographenebene ihre Gültigkeit behalten. Der Beweis ergibt sich aus den Sätzen von H. Geiringer und den Zykloideneigenschaften.

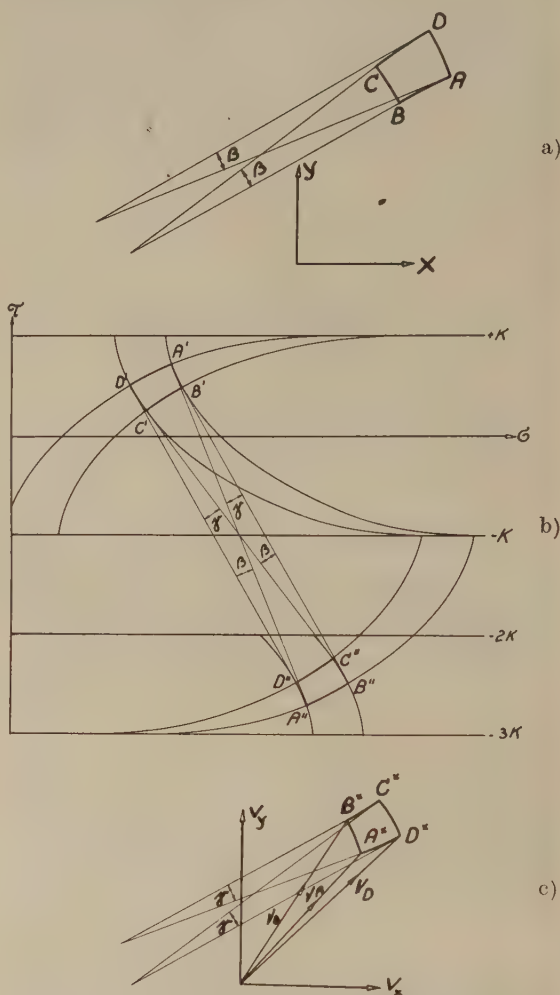


Abb. 10a, 10b und 10c. Zusammenhang zwischen xy -, σ , τ - und $v_x v_y$ -Ebene

In Abb. 10 sind $ABCD$ die Maschenpunkte eines Gleitebenenetzes in der physikalischen Ebene. Diese Punkte werden eindeutig, wenn von der harten Lösung abgesehen wird, in die Punkte $A'B'C'D'$ in die σ , τ -Ebene abgebildet. Es soll diese Art der Abbildung, die Tangente in Normale abbildet, reziprok genannt werden.

Die Punkte $A'B'C'D'$ bilden sich eindeutig reziprok in die Evolutenebene in die Punkte $A''B''C''D''$ ab. $A''B''C''D''$ sind die reziproken Bildpunkte der Punkte $A^*B^*C^*D^*$. Da der hier beschriebene Abbildungsvorgang eindeutig und umkehrbar ist, bleiben auch

die Sätze von Prandtl in der Hodographenebene erhalten. Es kann jedes nicht singuläre Netz in der Hodographenebene als Gleit-ebenenetz gedeutet werden.

5. Beispiele

Die hier beschriebenen Methoden eignen sich besonders für eine ingenieurmäßige Anwendung der Plastizitätstheorie auf praktische Beispiele. Das wohl wichtigste, bis heute noch nicht einwandfrei gelöste Problem der ebenen Plastizitätstheorie ist der Walzvorgang unter Berücksichtigung der Reibung und der Randbedingungen. Aus diesem Grund soll dieses Problem erneut aufgegriffen und gelöst werden.

Beim Walzvorgang ist das zwischen die Walzen einlaufende und das aus den Walzen auslaufende Material spannungsfrei. Es wird zunächst der Einlaufvorgang untersucht. Hierbei ist die Reibung zwischen Walze und Material zu beachten. Das Material läuft nur

dann zwischen die Walzen ein, wenn der Reibungswinkel $\operatorname{tg} \varrho > \operatorname{tg} \alpha$ ist. Mit $\alpha = \varrho$ ist das sogenannte Grenzstichmaß für den Walzvorgang gegeben. Mit den Bezeichnungen der Abb. 11 ist das Stichmaß

$$\frac{h}{h_0} = \frac{h_0 - 2\tau_u h_0 (1 - \cos \alpha)}{h_0} \quad [15]$$

Damit das zulaufende Material spannungsfrei bleibt, muß von Punkt *A* der physikalischen Ebene (Abb. 12a) eine Gleitfläche erster Art ausgehen, die die Symmetrieachse in *B* unter 45° schneidet und eine Ebene ist. Das Bild dieser Gleitfläche erster Art ist der Koordinatenursprung der σ, τ -Ebene (Abb. 12b). Die Schubspannung an der Materialoberfläche ist zunächst

$$\tau = \mu \cdot \sigma_N, \quad [16]$$

wenn μ der Reibungskoeffizient und σ_N der Normaldruck von der Walze auf das Material ist. Der Zusammenhang Gl. [16] bildet sich in der Spannungsebene als eine Gerade mit dem Winkel $\varrho = \operatorname{arctg} \mu$ ab. Schneidet diese Gerade die Gerade $\tau = K$, so ist von diesem Punkt aus die von der Walze auf das Material ausgeübte Schubspannung $\tau = K$. In Abb. 4 ist gezeigt, wie man mit Hilfe des Mohrschen Spannungskreises die Spannungszustände des Materials entlang der Fläche *AD* bestimmt. Das Gleitflächennetz läßt sich dann mit Hilfe des in Abb. 6 gegebenen Netzes punktweise konstruieren, wobei man zur Kontrolle jeweils die Sätze von Prandtl heranzieht. In Abb. 12 ist im Bereich *AD* $\tau = \mu \sigma_N$, im Bereich *DE* $\tau = K$. Der Kreisbogen *DE* ist eine Grenzfläche der Gleitflächen erster Art. Die Gleitflächen *AB* und *EF* sind singuläre Flächen bezüglich der Geschwindigkeiten. Die Tangentialkomponenten der Deformationsgeschwindigkeiten ändern sich an solchen Flächen unstetig, Gl. [14].

Das durch Abb. 12a gegebene Gleitflächennetz läßt sich auch auf die durch Abb. 13 und 14 angegebenen Deformationsprobleme anwenden.

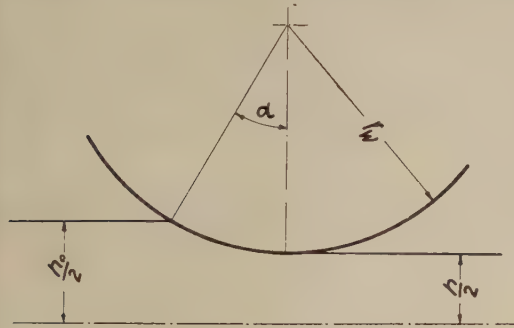


Abb. 11. Walzen, Bezeichnung

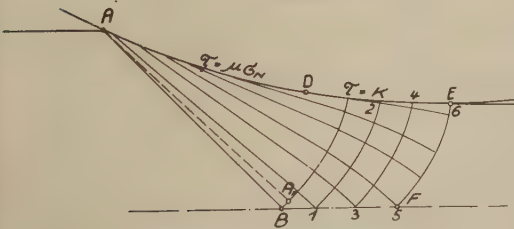


Abb. 12a. Walzen, Einlauf

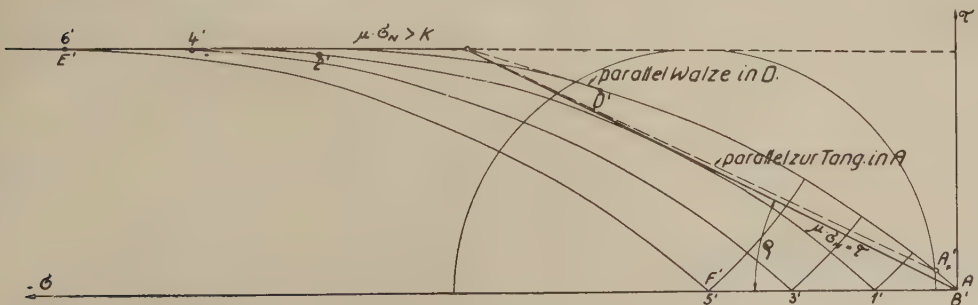


Abb. 12b. Walzen, Einlauf σ, τ -Ebene

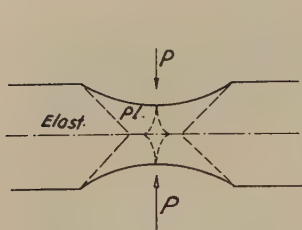


Abb. 13. Pressen mit Zylindern

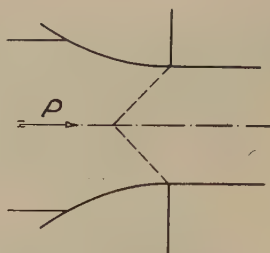


Abb. 14. Ziehen

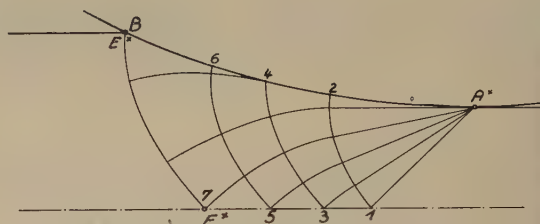
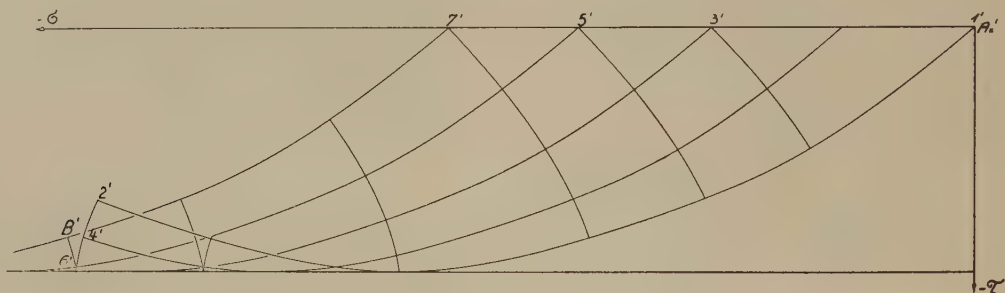
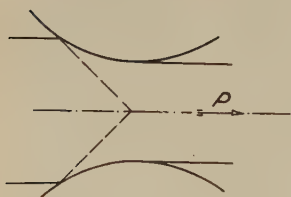
Abb. 15a. Walzen, Auslauf σ, τ -EbeneAbb. 15b. Walzen, Auslauf σ, τ -Ebene

Abb. 16. Drücken

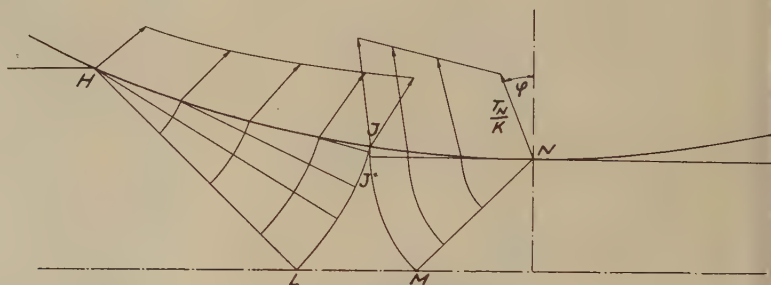
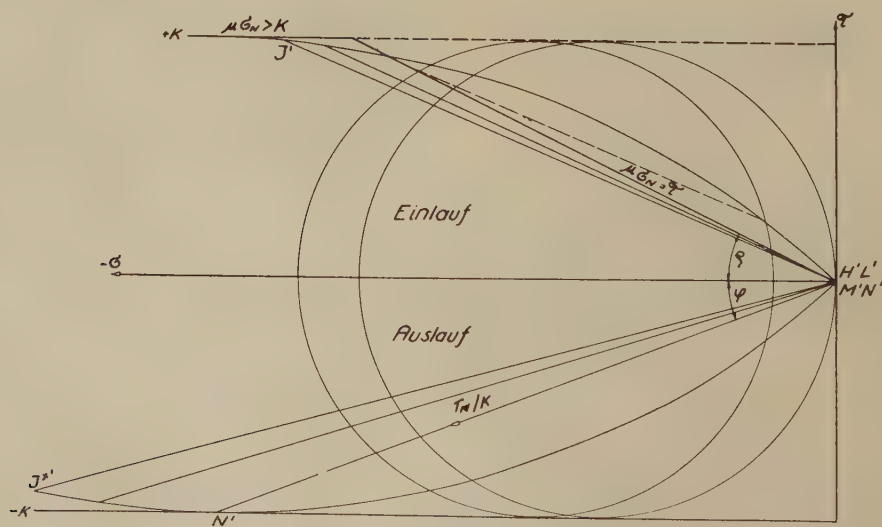


Abb. 17a. Walzen

Abb. 17b. Walzen σ, τ -Ebene

In entsprechender Weise wurde auch der Auslauf des Materials aus der Walze untersucht. Hierbei ist zu beachten, daß beim Auslaufvorgang die von der Walze auf das Material ausgeübte Schubspannung $\tau = K$ ist, wenn schon beim Einlaufvorgang Gebiete mit $\tau = K$ auftreten. Das Gleitflächennetz ist in Abb. 15a gegeben. Die Abbildung dieses Netzes auf die Spannungsebene zeigt Abb. 15b. Ein weiterer Deformationsvorgang, der auf das Gleitflächennetz (Abb. 15a) führt, ist durch Abb. 16 gegeben. Die Ebene BF ist hierbei wieder eine singuläre Ebene.

Das Gleitflächennetz für den Walzvorgang ergibt sich, wenn das Netz für den Einlaufvorgang von H aus und das Netz für den Auslaufvorgang von N aus gezeichnet werden (Abb. 17a und Abb. 17b). Im Punkt J dreht die Schubspannung ihr Vorzeichen um. Der Restkörper JLM , der von den singulären Flächen JL und JM eingeschlossen ist, erfährt nur elastische Spannungsänderungen. In JLM baut sich ein elastischer Spannungszustand auf, wenn der Winkel, der von LJ und JM eingeschlossen wird, kleiner $\pi/2$ ist. Der Beweis hierfür ergibt sich sofort aus der Abbildung des Ebenen-Spannungszustandes auf den Mantel des Plastizitätszylinders (Abb. 5).

Im Punkt J hat das Walzgut gerade die Anfangsgeschwindigkeit der Walze angenommen. Der Körper JLH bleibt gegenüber

dieser Geschwindigkeit zurück, während JMN voreilt. In Abb. 17a und 17b wurden noch die von der Walze auf das Walzgut ausgeübten Kräfte bestimmt, aus denen sich ohne weiteres auch das Antriebsmoment der Walze errechnen läßt. Diese Kräfte wurden in der dimensionslosen Größe $\frac{T_N}{K}$ in Abb. 17a eingetragen.

Diskussion

W. Meskat (Leverkusen): Die hier dargelegten Methoden, die auch von W. Prager in seinem Buch „Probleme der Plastizitätstheorie“ in dem Abschnitt über endliche plastische Formänderungen zum Teil behandelt werden, sind ebenso zur Bestimmung des Fließvorganges von keramischen und ähnlichen plastischen Massen in Schnecken und Mundstücken sowie in Plastometern von erheblicher praktischer Bedeutung. Dabei ist das in allen Fällen je nach der geometrischen Gestaltung mehr oder weniger starke Auftreten von elastischen Restkörpern bzw. sogenannten Totgebieten bemerkenswert, in denen eine plastische Deformation nicht stattfindet, wobei noch für den ebenen Fall das Problem der Fortsetzung des Spannungsfeldes von den plastisch fließenden in die sogenannten Totgebiete bzw. nicht verformten Gebiete der vollständigen Lösung harrt. Es ist bekannt, daß ideal-plastische Körper in Wirklichkeit nicht vorliegen; als gute Näherungen haben sich jedoch die auf diesen Körpern beruhenden Methoden bereits bewährt, wobei es wünschenswert wäre, auch die Lösung der Konstruktion der Fließvorgänge bei nicht ideal-plastischen Vorrichtungen in Angriff zu nehmen.

H. Jung (Stuttgart): Es werden in meinem Institut Versuche unternommen werden, die Probleme auch für den Fall eines elastisch-plastischen Fließens zu lösen.

Aus dem Laboratorium für Polarisations-Mikroskopie, Bremen

Untersuchungen zur Fließelastizität und zum Fadenziehvermögen des Protoplasmas*)

Von Hans H. Pfeiffer

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. November 1955)

Bekanntlich verstehen wir unter dem Fadenziehvermögen oder der Spinnbarkeit von Substanzen das Vermögen zur Bildung reversibel ausziehbarer flüssiger Fäden, wie es von menschlichem Speichel, Schleimen der Schnecken, des Froschlaichs oder Leinsamens, von Eierklar und vielen andern Substanzen oft erprobt worden ist, während der Terminus „Fließelastizität“ (1) von Materialien mit starkem Rückfließen bei Aufhören des mechanischen Zuges gebraucht wird. Gute Spinnbarkeit braucht nach

Thiele und Lamp (18) nicht notwendig mit dem Auftreten hoher Elastizität verbunden zu sein, sondern auch ohne elastische Eigenschaften können Sole spinnbar sein, wenn schon es keine Sole mit Fließelastizität und doch ohne Spinnbarkeit gibt.

Zu den am meisten umstrittenen Eigenschaften des flüssigen Protoplasmas gehört trotz mancher bestätigender Befunde durch Seifriz (17), Northen (7) oder Pfeiffer (9) seine Elastizität. Gleich vielen spinnbaren Solen zeigt Protoplasma gewisse elastische Eigenschaften, wie sich beispielsweise beim Zurückschnellen der Enden ausgezogener Fäden im Moment ihres Abreißen zeigt.

*) Vortrag, gehalten auf der wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung e. V. in Bad Oeynhausen am 20. 10. 1955.

Nicht so leicht zu demonstrieren ist das elastische Verhalten, wenn Protoplasma in Zentrifugenröhrchen in kreisende Bewegung versetzt und plötzlich gestoppt wird. Häufig zeigt sich dann, daß es beim Abklingen der Bewegung nicht asymptotisch zur Ruhe kommt, sondern eine Rückbewegung erfährt, ja manchmal mehrmals vor- und rückwärts schwingt. Da nun der Nachweis von Spinnbarkeit des Protoplasmas (8) noch kein Beweis für seine Elastizität ist, die eben beschriebene Versuchsanordnung aber keine quantitative Analyse zuzulassen scheint, habe ich Versuche über den angekündigten Gegenstand angestellt, über welche nach einer in Kürze erscheinenden vorläufigen Mitteilung (11) hier jetzt berichtet sei.

Als Versuchsmaterial eignen sich Fibroblasten aus dem Herzmuskel der Maus, in vitro gezüchtet in A. Fischers supplementary medium V-614, sowie mancherlei Blutzellen, wie Erythrocyten, Erythroblasten, Myeloblasten, Leukocyten usw. Phasen- und interferenzmikroskopische Beobachtung der Objekte und die polarisationsoptische Messung der Doppelbrechung der ausgezogenen Fäden mit einem Kompensator variablen Azimuts bei konstanter Retardation und drehbarem Halbschattenkeil, selten nach der densitometrischen Methode von Swann und Mitchison, sind in völliger Übereinstimmung mit den vorangegangenen Untersuchungen (11) durchgeführt worden.

Werte des Fadenziehvermögens sind nicht wie von Nitschmann und Schrade (6) mit ihrer Spinnwaage aus der Orientierungviskosität ermittelt worden, sondern es wurde die maximale Fadenlänge beim Ausziehen und Abreißen unter Nutzung vor allem auch neuerer Erfahrungen von Erbring (2, 3), Gunter (5) und vor allem Thiele (18) bestimmt. Zusammen mit einem kleinen Synchronmotor der STEG aus Drehfeldstator und in Serie gelegtem Widerstand und dem von Gleichstrom gespeisten Rotor mit Vorwiderstand (11) ist eine Anordnung wie bei dem Meßgerät von Thiele und Lamp (18) zur Bestimmung der Fadenlänge benutzt worden.

Nachdem sich eine Versuchsanordnung mit dem Elastometer Schades (13, 14) für die Ermittlung von Werten der Fließelastizität (1) als zu wenig empfindlich erwiesen hatte, wurde eine Anordnung nach Art der menstroskopischen (oestroskopischen) Apparatur von Scott Blair und Mitarbeitern (15, 16) versucht und die Konstruktion nach Glover (4) in reduzierten Dimensionen als

allen gerechten Anforderungen genügend gefunden. Dabei wird das in eine auswechselbare Kapillare aufgesogene Protoplasma vom angeschlossenen Schlauche her durch den Druck des Flüssigkeitsinhalts beim Bewegen des Schlauches zwischen zwei walzenförmigen Rollen hindurch in meßbarer Weise hinausgedrückt bzw. fortbewegt. Diese Bewegung wird mittels Beleuchtungseinrichtung und Spiegel vergrößert auf den Bildschirm projiziert und zugleich auf einer durch Motorantrieb bewegten Trommel im Koordinatensystem mittels Schreibstiftes registriert. Die Geschwindigkeit des Motors ist so reguliert worden, daß die Trommelbewegung an ihrer Peripherie bei einer Geschwindigkeit um 4,1 cm/min liegt. Die Bewegung des Schreibstiftes wird derart begrenzt, daß eine Distanz von 10 cm ziemlich genau einem Druck von 3,2 cm Hg-Säule entspricht. Es hat sich gezeigt, daß mindestens innerhalb dieses Bereiches die Bewegung der Rollen mit großer Exaktheit proportional den angewandten Drücken ist. Im Koordinatensystem zeichnet der Schreibstift die Länge der Protoplasmasäule gegen den Druck auf.

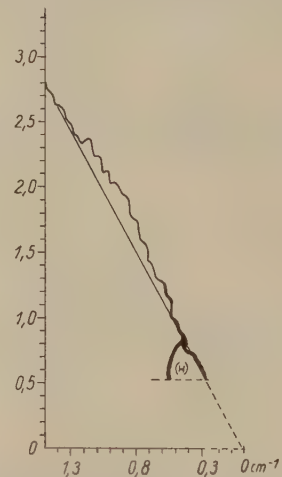


Abb. 1. Bestimmung der Kurvenneigung θ der Länge des Protoplasmazylinders (cm^{-1}) gegen den experimentell ausgeübten Druck (cm Hg-Säule). Wegen der Natur des Protoplasmas als nicht-Newtonsche Flüssigkeit zielt die Richtung der Kurve nicht auf den Nullpunkt des substanzerfüllten Kapillarabschnittes

Die Neigung θ der durch die erhaltene Kurve zu legenden Geraden gegen die Abszisse bezeichnet nach Glover (4) die Viskosität der untersuchten Substanz (Abb. 1). Der Winkel θ ist ein zusammengesetzter Parameter, welcher neben der Viskosität zugleich Härting bzw. Erweichung des Materials angibt. Bezeichnet ΔP (in cm Hg-Säule) die Druck-

differenz zu Beginn und nach vollzogener Bewegung des Protoplasmas in der Kapillare oder aus ihr heraus, so ist $\tan \Theta = \Delta P / 1,4$.

Es hat sich gezeigt, daß Störungen der Versuche durch mechanische Einflüsse vom Antriebsmechanismus her auf die Fadenlänge weitgehend ausgeschaltet bleiben. Zu erwartende Schwankungen der Werte der Fadenlänge durch Wechsel der Temperatur werden vermieden, indem die Untersuchungen stets bei der festgelegten Temperatur von 18°C ausgeführt werden.

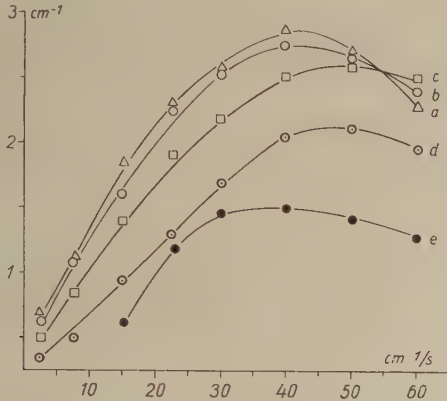


Abb. 2. Abhängigkeit maximaler Fadenlänge (cm^{-1}) von der Ausziehgeschwindigkeit (cm^{-1}/s) bei Abnahme der interferenzmikroskopisch bestimmten Eintauchtiefe in der Folge der Kurven a bis e

Bei Vergleich der Ergebnisse finden sich Maxima der Länge ausgezogener Fäden bei mittleren Geschwindigkeiten der Ausziehbewegung, wenn interferenzmikroskopisch Übereinstimmung der Eintauchtiefe und damit der mitgezogenen Substanzmenge gewährleistet wird (Abb. 2), und bei mittleren Graden der Viskosität des Protoplasmas, wenn diese bei verschiedenen Objekten nach der Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung abgeschätzt oder eine Beeinflussung der Viskosität mittels 0,65 % Salzlösungen entsprechend den Kationenfolgen $\text{Na} > \text{K}$ oder $\text{Ba} > \text{Mg} > \text{Ca}$ versucht wird. Ebenso aber nimmt die Fadenlänge mit der rheometrisch erfaßten Fließelastizität anfangs zu, durchläuft ein Maximum und sinkt dann relativ plötzlich ab (Abb. 3). Der letzte Ast der Kurven ist allerdings in seiner genauen Lage im Koordinatensystem weniger gut reproduzierbar. Konvergenzen gegen den von den Kurven verschiedener Ausziehgeschwindigkeiten erwarteten parallelen Verlauf sind vorläufig nicht zu deuten. Wie zu erwarten (10), zeigt sich mit der Zunahme der Länge ausgezogener Fäden in allen Fällen

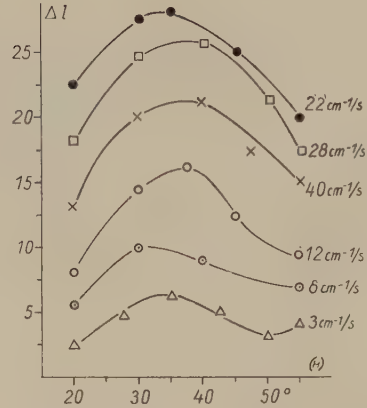


Abb. 3. Beziehung zwischen maximaler Länge ausgezogener Fäden zu verschiedenen Fließelastizitäten gemäß den Neigungen Θ der registrierten Kurven

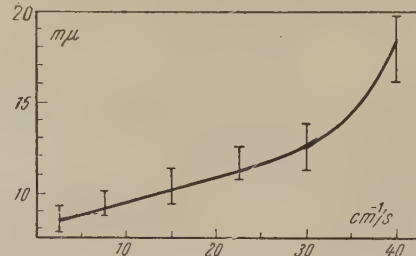


Abb. 4. Proportionalität zwischen Ausziehgeschwindigkeit (cm^{-1}/s) der Protoplasmafäden und ihrer akzidentellen Doppelbrechung ($m\mu$)

deren eine an erhöhter Doppelbrechung nachweisbare Verbesserung der Orientierung der protoplasmatischen Leptonen gekoppelt (Abb. 4).

Interpretiert werden muß der Kurvenverlauf der Längenmaxima aus dem Protoplasma ausgezogener Fäden aus dem Fließverhalten nicht-Newtonscher Flüssigkeiten, d. h. steigende mechanische Belastung der Flüssigkeit muß wie eine Viskositätszunahme wirken. So fanden denn auch Nitschmann und Schrade (6) bei fadenziehenden Systemen mit langgestreckten Molekeln bzw. Molekelaggregaten mit steigender Zugspannung eine Zunahme der Viskosität pro Querschnittseinheit. Sobald dann die Viskosität soweit wächst, daß die Kohäsion des Sols das Nachfließen zu hemmen beginnt oder schließlich zum Stillstand bringt, muß die initiale Zunahme der Fadenlänge nachlassen und endlich in Auswirkung erhöhter Fließelastizität in das Gegenteil umschlagen (18).

Im einzelnen aber sind die Ergebnisse kaum schon so weit entwickelt, daß daraus quantitative Daten zum Vergleich mit andern Meßmethoden hergeleitet werden könnten. Vorerst sind die Erscheinungen vor-

nehmlich qualitativ zu erfassen, und für bestimmte Versuchsbedingungen kann höchstens die Richtung der Effekte angegeben werden. Insbesondere ist es noch unmöglich, die Polydispersität des Protoplasmas bei der Fließelastizität zu berücksichtigen und für Rechnungen etwa den Begriff der Verteilungsfunktion einzuführen. Auf alle Fälle scheinen die Verhältnisse im einzelnen weit komplizierter zu liegen, als Philippoff (12) vor 20 Jahren bei Untersuchung von Zellulosederivaten angenommen hat. Um wieviel mehr aber muß das bei dem rheologisch extrem undefinierten Protoplasma gelten! Immerhin wird man aber damit rechnen dürfen, daß beim Protoplasmasol Elastizitätserscheinungen, insonderheit solche der Fließelastizität, de facto vorkommen.

Zusammenfassung

An Fibroblasten in vitro aus dem Herzmuskel der Maus, gezüchtet auf A. Fischers supplementary medium V-614, sowie an vielerlei Blutelementen ist die Spinnbarkeit nach der Technik Thieles mit Drehfeldgeber der STEG als maximale Fadenlänge beim Ausziehen bestimmt und die Fließelastizität quantitativ mit einem Mikrorheoskop nach Glover und Scott Blair ermittelt worden. Die Neigung der damit registrierten Kurve gegen die Fließgeschwindigkeit als Abszisse ist 1,4mal so klein wie die Druckdifferenz (cm Hg-Säule) zu Beginn und nach Aufhören der Protoplasmaabewegung. Die Fadenlänge nimmt anfangs mit wachsender Fließelastizität zu und nach Durchlaufen eines von der Natur des Materials abhängigen Maximums wieder ab. Die Kurven für verschiedene Ausziehgeschwindigkeiten sind aus dem nicht-Newtonschen Verhalten des Protoplasmas und mit unterschiedlicher Nachfließbarkeit zu interpretieren; sie gehen im allgemeinen parallel, geringe Divergenzen in ihrem Verlauf sind aber noch nicht deutbar.

Schrifttum

- 1) Burgers, J. M. and G. W. Scott Blair, Report on Principles of Rheological Nomenclature, 31. Amsterdam 1949.
- 2) Erbring, H., Kolloid-Beih. 44, 171 (1936).
- 3) Erbring, H., Kolloid-Z. 98, 164 (1942).
- 4) Glover, F. A., Proc. 2nd intern. Congr. Rheology Oxford, 389. London 1954.
- 5) Gunter, G. S., Austral. J. exper. Biol. Med. Sc. 27, 256 (1949).
- 6) Nitschmann, H. und J. Schrade, Helv. Chim. Acta 31, 297 (1948).
- 7) Northern, H. T., Protoplasma 31, 9 (1938).
- 8) Pfeiffer, H. H., Kolloid-Z. 70, 26 (1935).
- 9) Pfeiffer, H. H., Physics 7, 302 (1936).
- 10) Pfeiffer, H. H., Proc. 7th intern. Bot. Congr. Stockholm, 361. Stockholm 1954.
- 11) Pfeiffer, H. H., Protoplasma 45, 157 (1955).
- 12) Philippoff, W., Kolloid-Z. 71, 1 (1935).
- 13) Schade, H., Z. exper. Path. u. Ther. 11, 369 (1912).
- 14) Schade, H., Die physikalische Chemie in der inneren Medizin, 3. Aufl., 579. (Dresden u. Leipzig 1923.)
- 15) Scott Blair, G. W.: Rheology of Secretions. In: A. Frey-Wyssling, Deformation and Flow in Biological Systems, 447, 452. (Amsterdam 1952.)
- 16) Scott Blair, G. W., A. T. Cowie and F. M. V. Coppen, Nature (London) 149, 609 (1942).
- 17) Seifriz, W., The Rheological Properties of Protoplasma. In: A. Frey-Wyssling, l. c. I, 39.
- 18) Thiele, H. und H. Lamp, Kolloid-Z. 129, 25 (1952).

Diskussion

F. H. Müller (Marburg): Die Dissertation von Aeschlimann ist Ihnen bekannt?

Mir scheint wesentlich, daß man auch für das Fadenziehvermögen eine Formulierung anstreben sollte, die nicht auf irgendwelchen speziellen molekularen Bildern beruht, sondern auf möglichst allgemeinere Materialkonstanten zurückgreift. In der Dissertation von Aeschlimann z. B. wird gezeigt, daß stabile Fäden auf einer Zunahme der Viskosität mit dem Geschwindigkeitsgefälle beruhen.

K. Dialer (Hannover): Die Arbeiten über Fadenziehen am Institut von Prof. Signer, Bern, gehen auf Prof. Nitschmann zurück.

Bei Versuchen mit Glasfäden, die an unserem Institut in Hannover (E. J. Quincke, Z. Elektrochemie 1953) vorgenommen wurden, konnten die Vorstellungen von Nitschmann nicht bestätigt werden. Allerdings spielen beim Ziehen von Glasfäden auch die Abkühlungsbedingungen mit herein, die so etwas wie einen Ersatz der von Nitschmann geforderten Fließeigenschaften bewirken können.

R. Köhler (Düsseldorf): Das Fadenziehen von derartigen Stoffen wie Protoplasma scheint einen Zusammenhang mit der Gestalt der Fließkurve bzw. der Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von der Schubspannung zu haben. Wenn man beobachtet, daß die Viskosität einer Lösung eines makromolekularen Stoffes mit zunehmender Schubspannung in einem gewissen Gebiet ansteigt, also die sogenannte „Dilatanz“ zeigt, dann kann man annehmen, daß das System extreme Neigung zur Bildung von Fäden zeigt.

Dies ist von Pryce-Jones bei bestimmten Honigarten, die Dextran enthalten, nachgewiesen worden. Eigene Versuche ergaben den gleichen Effekt bei Lösungen von Leinsamenschleim und von Stärkekleistern mit Borax-Zusatz. Selbstverständlich soll damit keine allgemeine Erklärung des sehr komplexen Fadenbildungsvermögens gegeben werden. Beim Spinnen von Kunstseide oder Glas können die Verhältnisse durchaus anders liegen.

W. Meskat (Leverkusen): Bei Untersuchungen des Glaskörpers von Kalbsaugen gemeinsam mit Herrn M. Glees wurde ein strukturviskoses Fließverhalten beobachtet, das mit einem Fadenziehvermögen verknüpft ist, wobei zu beachten ist, daß bei derartigen Substanzen auch die allgemeinen Erscheinungen der Cross Viscosity auftreten können. Mit zunehmendem Alter des Glaskörpers, d. h. beim Übergang zum Rinderauge, verschwindet die Strukturviskosität, aber auch das Fadenziehvermögen ist nicht mehr beobachtbar. Der Glaskörper verhält sich wie ein plastischer Körper mit Fließgrenze. Diese Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu den Darlegungen von R. Köhler, da man vor dem Begriff der Dilatanz warnen muß und weil die mit Dilatanz bezeichneten Eigenschaften – wie K. Weissenberg, Brown und Reiner in neuester Zeit gezeigt haben – mit der sogenannten Cross Viscosity in Verbindung stehen. Beim Glaskörper des Auges wies M. Glees nach, daß diese rheologischen Eigenschaften vom Gehalt an Hyaluronsäure abhängen.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Über einige Eigenschaften der Fließkurve *)

Von Josef Schurz

Mit 3 Abbildungen und 3 Tabellen (Eingegangen am 15. November 1955)

Einleitung

Vor einigen Jahren wurden wir beim Studium von Umstätters „Strukturmechanik“ (1) auf den Umstand aufmerksam, daß zwischen dem Wendepunkt der Fließkurve und dem Teilchengewicht der gelösten Substanz ein Zusammenhang besteht. Wir haben diesem Verhalten unser Augenmerk zugewendet und dabei einige recht interessante Zusammenhänge gefunden, wobei wir uns zum Teil auf Daten aus der Literatur stützten, zum größeren Teil aber eigene Versuche anstellten. Wir wollen nun im folgenden unsere Befunde mitteilen, diese sollen dann als Grundlage für eine Methode zur Bestimmung der Polymolekularität aus der Fließkurve dienen, die später näher beschrieben werden soll. Auf noch eines wollen wir aber hier hinweisen: was wir hier beschreiben, sind lediglich experimentelle Befunde, und wir beabsichtigen damit keineswegs, in die zur Zeit auch in dieser Zeitschrift ihren Niederschlag findende Polemik (2) um die Umstättersche Strukturmechanik einzugreifen, um so mehr, als unsere Versuche teils im Einklang, teils im Widerspruch zu ihr stehen.

Bei allen Viskositätsmessungen, die mit der Absicht angestellt werden, etwas über die Natur der gelösten Teilchen zu erfahren, wirken deren Größe (Molekulargewicht) und Zahl (Konzentration) als Einflüsse mit besonders hohem Gewicht, gewissermaßen als „Großeinflüsse“, sie beeinflussen das Viskositätsverhalten der Lösung ungemein stark und verdecken dadurch die Wirkung der einzelnen Teilchen selbst. Dies hat man lange schon erkannt und z. B. in der Viskosimetrie verdünnter Lösungen den Effekt der Konzentration durch eine Extrapolation der gemessenen Werte auf die Konzentration Null zu eliminieren versucht. Solche Versuche stoßen natürlich bei konzentrierten Lösungen auf ungleich größere Schwierigkeiten, sind aber gerade hier um so notwendiger, als die

genannten Einflüsse durch hohe Konzentration potenziert erscheinen. Wenn wir daher darangehen wollen, diese Einflüsse zu berücksichtigen, so müssen wir in erster Linie studieren, wie sich Änderungen im Molekulargewicht und in der Konzentration auf die Fließkurve auswirken, und nach Möglichkeit diese Effekte durch eine mathematische Beziehung auszudrücken suchen.

Experimentelles

Die Messungen wurden in einem modifizierten Strukturviskosimeter nach Umstätter ausgeführt; darüber wird demnächst Näheres mitgeteilt werden. Die Darstellung der Fließkurve erfolgte in der üblichen Weise, indem das mittlere Geschwindigkeitsgefälle D als Ordinate und die maximale Schubspannung τ als Abszisse in doppelt logarithmischem Maßstabe aufgetragen wurden. Die konstante Anfangsviskosität bezeichnen wir mit η_0 , die konstante Endviskosität mit η_∞ . Die Steigung der Fließkurve ist ihre „Schlupfrigkeit“ σ . Die Ordinaten und Abszissenwerte im Wendepunkt werden mit $\hat{D}$ und $\hat{\tau}$ bezeichnet, hier ist σ maximal. Alle angegebenen Daten beziehen sich auf 20° C.

Der Einfluß des Molekulargewichtes auf die Fließkurve

Um den Einfluß des Molekulargewichtes (bzw. allgemein des Teilchengewichtes) auf die Fließkurve zu studieren, brauchen wir Messungen an Stoffen, deren Molekulargewicht genau bekannt ist. Ferner müssen die Messungen bis zu so hohen Schubspannungen getrieben werden, daß der Wendepunkt der Fließkurve einwandfrei erfaßt wird. So viele Fließkurven nun auch in der Literatur veröffentlicht sind (in der Hauptsache durch die umfassenden Arbeiten von Philippoff), so wenige erfüllen die obigen Forderungen. Sie zeigen nur, daß mit steigendem Molekulargewicht und Konzentration die Strukturviskosität ausgeprägter wird (d. h. die Fließkurve stärker gekrümmt) und die Fließkurve selbst gegen größere Abszissenwerte verschoben erscheint (also nach rechts), was allgemein einfach einer Zunahme der Viskosität entspricht. Lediglich die neueren Messungen von Edelman sind für unsere Zwecke brauchbar, und von den von uns selbst durchgemessenen Systemen können wir hier ebenfalls mehrere verwenden.

*) Infolge Verhinderung von J. Schurz wurde die Arbeit kurz zusammengefaßt auf der wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung in Bad Oeynhausen am 20. Oktober 1955 von W. Meskat vorgetragen.

Ferner haben wir verstreute Literaturangaben, soweit es möglich war, für unsere Zwecke umgerechnet, indem wir aus der ebenfalls aus den Fließkurven entnehmbaren Anfangsviskosität η_0 die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ nach der Philippoff'schen 8. Potenzformel rechnerisch extrapolierten und daraus das Molekulargewicht nach der Mark-Houwink'schen Beziehung ausrechneten. Auf diese Weise haben wir brauchbare Daten für folgende Systeme erhalten (Tab. 1):

Tabelle 1

System	Autor	Kurve in Abb. 1	Lit.
Zellulosenitrat in Butylazetat	Edelmann	1	3
Polyacrylnitril in Dimethylformamid	Edelmann	2	4
Viskose (4% Zell., 15% NaOH)	Schurz	3	5
Viskose (8% Zell., 8% NaOH)	Schurz	4	5
Naturkautschuk in Toluol	Schurz	5	6

Schon eine erste versuchsweise graphische Darstellung zeigte, daß die Funktionen wahrscheinlich durch Hyperbeln dargestellt werden können. Wir haben daher die Daten

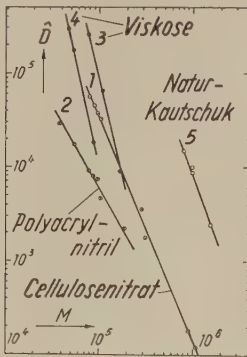


Abb. 1. Zusammenhang zwischen dem Wendepunkt der Fließkurve $\hat{D}$ und dem Molekulargewicht M für verschiedene Systeme (Erklärung vgl. Tab. 1)

zweckmäßigerweise in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen, wie es in Abb. 1 für die oben angeführten Systeme gezeigt ist. Wie man sieht, erhalten wir dabei recht schöne Gerade mit negativer Neigung. Das heißt, daß allgemein der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht M und der Ordinate $\hat{D}$ des Wendepunktes der Fließkurve (nach Umstätter: dem kritischen Geschwindigkeitsgefälle) durch die Beziehung gegeben ist:

$$\hat{D} = a \cdot M^{-b} \quad [1]$$

Hierbei sind a und b Konstante für jedes System. In der nachfolgenden Tab. 2 haben wir a und b für die von uns bearbeiteten Systeme zusammengestellt.

Tabelle 2

System	a	— b
Zellulosenitrat in Butylazetat	$3,91 \cdot 10^{16}$	2,41
Polyacrylnitril in Dimethylformamid	$3,4 \cdot 10^{12}$	1,75
Viskose (4% Zellulose, 15% Na)		
Viskose (4% Zell., 15% NaOH)	$1,21 \cdot 10^{26}$	4,23
Viskose (8% Zell., 8% NaOH)	$3,06 \cdot 10^{26}$	4,5
Naturkautschuk in Toluol	$1,76 \cdot 10^{20}$	2,72

Es wird natürlich notwendig sein, die hier gefundene Beziehung an möglichst vielen weiteren Systemen zu überprüfen. Eine gewisse Beeinträchtigung der Genauigkeit kommt durch die Schwierigkeit zustande, den Wendepunkt der Fließkurve exakt zu bestimmen. Nach unseren Erfahrungen geht dies am besten durch Anlegen eines Lineals auf visuelle Weise. Umstätter verwandelt die Fließkurve dadurch in Gerade, daß er sie als Gaußsche Summenkurve auffaßt und in einem geeigneten Raster (Wahrscheinlichkeitspapier) aufträgt als Funktion:

$$\frac{\log \eta/\eta_\infty}{\log \eta_0/\eta_\infty} = f(\log D).$$

Dabei ist der Wendepunkt sehr exakt bei der Ordinate 50% abzulesen. Wir bezweifeln jedoch, daß diese Methode reale Werte liefert; denn genaue Gerade erzielt man nach unseren Erfahrungen nur dadurch, daß man η_0 oder η_∞ nach Art einer Anpassungskonstanten variiert, bis man den günstigsten Wert gefunden hat. Bei einer solchen willkürlichen Variation ändert sich natürlich auch die Lage der Ordinate im Wendepunkt und entspricht nicht mehr dem, was ursprünglich gemessen wurde. Wir haben es daher vorgezogen, den Wendepunkt in allen Fällen visuell direkt aus der Fließkurve zu bestimmen. Die dabei unvermeidlichen Ungenauigkeiten fallen nicht allzusehr ins Gewicht und haben den Vorteil, daß man sie genau abschätzen und berücksichtigen kann.

Der Einfluß der Konzentration auf die Fließkurve

Als nächstes erhebt sich die Frage nach dem Einfluß der Konzentration auf die Fließkurve. Zunächst fällt auf, daß bei gleichem Molekulargewicht die Wendepunkte der Fließkurven verschiedener Konzentration zwar eine konstante Ordinate (eben das $\hat{D}$),

jedoch verschiedene Abszissen $\dot{\tau}$ und verschiedene Neigung haben, was dadurch zustande kommt, daß infolge der zunehmenden Viskosität der Lösung bei höherer Konzentration die Fließkurve stärker gekrümmt wird und gleichzeitig nach rechts rückt. Da es nicht gelingt, eine einfache Beziehung zwischen $\dot{\tau}$ (der Schubspannung im Wendepunkt) und der Konzentration aufzufinden, haben wir unser Augenmerk auf die Neigung der Fließkurve im Wendepunkt gelegt, diese wollen wir k nennen. Zwar wird k bei festgehaltenen Konzentration auch mit steigendem Molekulargewicht größer, doch sollen ja hier nur verschiedene Konzentrationen ein und desselben Molekulargewichtes betrachtet werden. Die Beobachtung, daß k mit der Konzentration ansteigt, kann auf folgende Weise plausibel gemacht werden.

Jedes gelöste Molekül liefert als Viskositätsbeitrag eine Einzelviskosität η_i , indem es dazu beiträgt, daß als Folge der auf das System ausgeübten Schubspannung τ ein Geschwindigkeitsgefälle D aufgebaut wird ($\tau = \eta \cdot D$). Die Gesamtviskosität η ergibt sich als die Summe der Einzelviskositäten ($\eta = \sum \eta_i$). Ändern wir nun die Schubspannung um einen differentiellen Betrag $d\tau$, so wird sich infolge der Proportionalität von τ und D auch eine Änderung des Geschwindigkeitsgefälles dD um den konstanten Faktor η (eben die Viskosität) ergeben. Ist das Molekül aber strukturviskos, so wird es außerdem noch durch die Änderung der Schubspannung energetisch und entropisch modifiziert, so daß sich auch sein Viskositätsbeitrag η_i ändert, wodurch $d\tau$ und dD einander nunmehr nicht mehr einfach proportional sind. $dD/d\tau$ ist für ein strukturviskoses System die Reaktion des Moleküls auf die zugefügte Änderung der Schubspannung $d\tau$ und von der Natur des Moleküls, der Art des Systems und der absoluten Größe des herrschenden Geschwindigkeitsgefälles abhängig. Dagegen ist es unabhängig von der Zahl der Moleküle, d. h. der Konzentration c ; denn eine bestimmte Änderung der Schubspannung, die z. B. den Viskositätsbeitrag eines einzelnen Moleküls auf die Hälfte erniedrigt, wird offensichtlich bei Additivität der Einzelviskositäten auch die Gesamtviskosität auf die Hälfte herabsetzen. Die Steigung k in der üblichen log-log-Darstellung der Fließkurve ist jedoch gegeben als:

$$k = \frac{d \log D}{d \log \tau} = \frac{\tau}{D} \cdot \frac{dD}{d\tau} = \eta' \cdot \frac{dD}{d\tau},$$

wobei η' die scheinbare (nicht-Newton'sche) Viskosität des Systems bei dem entsprechenden Geschwindigkeitsgefälle ist.

$dD/d\tau$ hängt nun nach dem oben gesagten nicht von der Konzentration c ab, wohl aber die scheinbare Viskosität η' . Da diese nun, solange wir nicht mit allzugroßen Konzentrationen arbeiten, als der Konzentration c proportional angenommen werden kann, dürfen wir daher erwarten, daß auch die Steigung k der Fließkurve der Konzentration c einfach proportional ist.

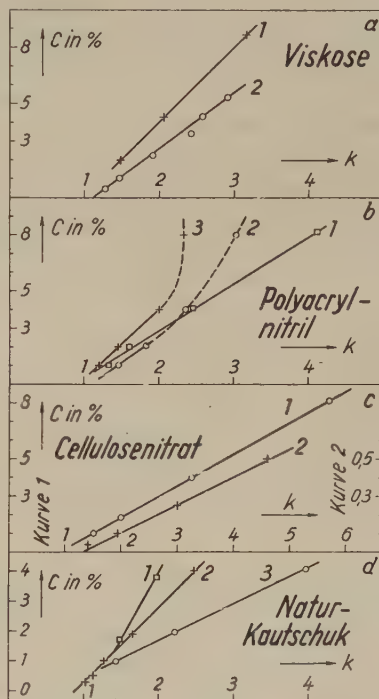


Abb. 2. Zusammenhang zwischen der Steigung k der Fließkurve im Wendepunkt und der Konzentration c für verschiedene Systeme (Erklärung vgl. Tab. 3)

Tabelle 3

System	Mol. Gew.	Autor	Lit.	Kurve in Abb. 2
Viskose (4% Zell., 15% NaOH)	$1,28 \cdot 10^5$	Schurz	5	a 2
Viskose (8% Zell., 8% NaOH)	$4 \cdot 10^4$	Schurz	5	a 1
Polyacrylnitril in Dimethylformamid	$9,2 \cdot 10^4$	Edelmann	4	b 1
	$1,7 \cdot 10^5$	Edelmann	4	b 2
	$2,2 \cdot 10^5$	Edelmann	4	b 3
Zellulosenitrat in Butylazetat	$7,8 \cdot 10^4$	Edelmann	3	c 1
	$8,7 \cdot 10^5$	Edelmann	3	c 2
Naturkautschuk in Toluol	$1,0 \cdot 10^6$	Philippoff	7	d 2
	$1,4 \cdot 10^6$	Edelmann	8	d 3
Naturkautschuk in Benzol	$8,3 \cdot 10^5$	Schurz	6	d 1

Wir haben nun wiederum an einer Reihe von Systemen Daten gesammelt (Tab. 3). Wie Abb. 2 zeigt, lassen sich diese alle als Gerade darstellen, wenn man k gegen c aufträgt; nur bei Polyacrylnitril finden wir Abweichungen, welche durch die bei dieser Substanz besonders starke Assoziationsneigung hervorgerufen werden dürften. Es gilt also die Beziehung:

$$k = A \cdot c, \quad [2]$$

wobei A eine für das System charakteristische Konstante ist. Wie man aus Abb. 2 ebenfalls sieht, ist in A auch noch das Molekulargewicht enthalten, was einerseits den obigen Überlegungen entspricht, anderer-

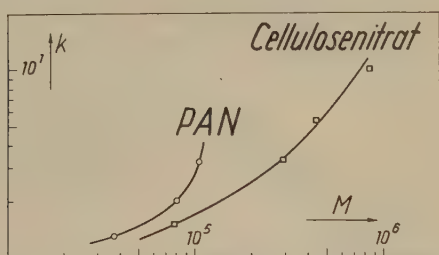


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der Steigung k der Fließkurve im Wendepunkt und dem Molekulargewicht für verschiedene Systeme

seits aber auch schon aus der Beobachtung zu erwarten ist, daß steigendes Molekulargewicht ebenfalls die Fließkurve steiler macht und nach rechts verschiebt. Es wäre erwünscht, das Molekulargewicht aus der Konstanten A abzuspalten. Zu diesem Zweck haben wir die Abhängigkeit von k vom Molekulargewicht bei festgehaltener Konzentration untersucht. Leider haben wir dabei keinen einfachen Zusammenhang gefunden, selbst in einer doppelt logarithmischen Darstellung von k gegen M zeigten die erhaltenen Kurven noch eine konkave Krümmung (Abb. 3). Wir wollen daher vorläufig bei der Form der Gl. [2] bleiben und diese so einschränken, daß wir festhalten, daß die Konstante A außer vom System auch noch vom Molekulargewicht abhängt.

Diskussion

Am bemerkenswertesten unter unseren Befunden erscheint uns die Tatsache, daß eine eindeutige Beziehung zwischen der Ordinate des Wendepunktes der Fließkurve und dem Molekulargewicht des Gelösten besteht, wie es ja auch Umstätter auf Grund seiner Rechnungen fordert. Ob allerdings eine absolute Molekulargewichtsbestimmung auf

rheologischem Wege möglich ist, scheint uns noch nicht sicher. Die Versuche von Umstätter und Edelmann (8) sind unseres Erachtens noch kein eindeutiger Beweis, für eine ausführliche Diskussion ist aber auch vorläufig noch das experimentelle Material zu gering.

Der unsicherste Punkt im Vorgehen der genannten Autoren scheint uns das zusätzliche Heranziehen des Minimums in der Viskositäts-Konzentrations-Funktion, also eines Effektes, von dem wir noch nicht sicher wissen, ob er reell oder durch die Apparatur vorgetäuscht ist. Dagegen glauben wir bestätigt zu haben, daß es wohl möglich ist, eine empirische Beziehung zwischen $\dot{D}$ und dem Molekulargewicht aufzustellen, die dann innerhalb eines bestimmten Bereiches für ein bestimmtes System Gültigkeit hat. Allerdings wird man sich auch hier hüten müssen, die gewonnene Beziehung über ihren experimentellen Gültigkeitsbereich hinaus zu extrapolieren. Immerhin kann man aber so die Ordinatenskala der Fließkurve direkt in Molekulargewichten eichen, was für die Bestimmung der Polydispersitätskurve von Wichtigkeit sein wird. Fernerhin kann die gefundene Beziehung dazu verwendet werden, um zu Aussagen über den Lösungszustand zu gelangen. Der Ordinatenwert des Wendepunktes spricht nämlich ganz allgemein auf die Teilchengröße an. Verschiebt er sich daher beim Übergang zu anderen Konzentrationen, so können wir annehmen, daß sich auch die Teilchengröße ändert, und wir werden schließen dürfen, daß eine mizellare Lösung vorliegt. Erst wenn $\dot{D}$ unabhängig von der Konzentration ist, dürfen wir annehmen, es mit einer molekulardispersen Lösung zu tun zu haben. Wir können daher auf diese Weise durch die Aufnahme von Fließkurven verschiedener Konzentration die Konzentration bestimmen, bei der der Übergang von mizellarer zu molekularer Dispergierung erfolgt. Nach dieser Methode konnten wir z. B. zeigen (5), daß bei niedermolekularen Viskosen die Teilchengröße wenig von der Konzentration abhängt, bei hochmolekularen dagegen sehr stark. Ebenso fanden wir auf diese Weise, daß in einem Mischpolymerisat aus Polyacrylnitril und Polyvinylchlorid in Dimethylformamid gelöst erst bei einer Konzentration von etwa 5% molekulare Dispergierung erfolgt, die technischen Spinnlösungen (10–20%) daher noch mizellardispers sind. Ein Vorteil bei der Verwendung des Wendepunktes ist, daß man sich die Extra-

polation nach der Konzentration Null erspart; man muß nur darauf achten, in einem Gebiet zu sein, wo sich $\dot{D}$ nicht mehr mit der Konzentration ändert. Im übrigen wäre die Berücksichtigung der Konzentration ja recht einfach, wenn die Beziehung [2] gälte, doch leider steckt in dieser die noch nicht erfaßte Molekulargewichts-Abhängigkeit von A , so daß sie nur für festgehaltenes D (d. h. konstantes Molekulargewicht) gilt, also jeweils entlang Linien parallel zur Abszisse der Fließkurve.

Auf alle Fälle gilt es nun, die aufgezeigten Zusammenhänge durch das Sammeln von zusätzlichen Daten zu festigen. Immerhin erscheint uns heute schon der Versuch recht aussichtsreich, aus der Fließkurve die Molekulargewichtsverteilung zu ermitteln. Die Hauptkomplikation der Sache ist, daß sich in der Fließkurve gewissermaßen drei Kurven überlagern (9), nämlich die Statistik der Gestalten des Knäuelmoleküls, die Reaktion des einzelnen Moleküls auf die Variation des Geschwindigkeitsgefälles und zuletzt die Molekulargewichtsverteilung des gelösten Stoffes selbst. Wir glauben jedoch, daß der letzte der drei genannten Effekte die beiden anderen um mindestens eine Größenordnung übertrifft, unter welcher Voraussetzung eine Ermittlung der Polymolekularität aus der Fließkurve sehr wohl aussichtsreich erscheint.

Zusammenfassung

An Hand von zahlreichen Daten wird gezeigt, daß zwischen der Ordinate $\dot{D}$ des Wendepunktes der Fließkurve und dem Molekulargewicht M der gelösten Substanz ein Zusammenhang besteht nach der Gleichung:

$$\dot{D} = a \cdot M^{-b},$$

wobei a und b charakteristische Konstante für das System sind. Die Steigung k der Fließkurve im Wendepunkt hängt mit der Konzentration c der Lösung zusammen nach:

$$k = A \cdot c,$$

wobei A wiederum für das System charakteristisch ist, aber zusätzlich noch vom Molekulargewicht der gelösten Substanz abhängt.

Schrifttum

- 1) Umstätter, H., *Strukturmechanik* (Dresden und Leipzig 1948); Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie (Berlin 1952).
- 2) Kochanowski, W., *Kolloid-Z.* **142**, 32 (1955); Umstätter, H. und R. Schwaben, *Kolloid-Z.* **142**, 38 (1955).
- 3) Edelmann, K., *Kautschuk und Gummi* **6**, WT 51 (1953).
- 4) Edelmann, K., *Faserf. u. Textilt.* **3**, 412 (1952).
- 5) Schurz, J., *Kolloid-Z.* **138**, 149 (1954).
- 6) Schurz, J., *Öst. Chem. Ztg.* **55**, 301 (1954).
- 7) Philippoff, W., *Kautschuk* **12**, 179 (1936).
- 8) Edelmann, K., *Faserf. u. Textilt.* **5**, 325 (1954).
- 9) Vgl. unpublizierte Ausführungen von W. Meskat.

Diskussion

H. Umstätter (Berlin): Ich möchte darauf hinweisen, daß ein Vergleich der viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichte mit den osmotisch gefundenen nicht glücken kann, da die Stoffe immer polydispers sind und daher bei beiden Verfahren nur Molekulargewichtswerte ergeben, denen eine unterschiedliche Mittelwertbildung zugrunde liegt.

W. Meskat (Leverkusen): Das steht wohl hier nicht zur Debatte. Um die Unsicherheit in der Darstellung auszuschließen, müssen η_0 und η_∞ genau bestimmt werden. Es erweist sich also als notwendig, bei extrem kleinen und extrem großen Geschwindigkeitsgefällen Messungen durchzuführen. Bei Viskose ist η_∞ mit Sicherheit heute noch nicht erreicht, und bei diesen hohen Geschwindigkeitsgefällen vergrößern die Erwärmungseinflüsse bereits die Unsicherheit des Meßresultats.

H. Umstätter (Berlin): Ich schlage vor, extrem kurze Kapillaren von 1 mm Länge für die Messung zu verwenden, um die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Scherzone und damit den Erwärmungseinfluß unterhalb des üblichen Meßfehlers zu erhalten.

U. Rost und W. Tillmann (Göttingen): Dieser Vorschlag ist indiskutabel, da bei so kurzen Kapillaren nur die Einlaufströmung, nicht aber die ausgebildete beschleunigungsfreie Strömung vorhanden ist.

H. Umstätter (Berlin): Man könnte das Durchmesser-Längenverhältnis 1:20 wählen.

W. Meskat (Leverkusen): Auch bei diesem Verhältnis kann die Einlaufströmung noch eine wesentliche Rolle spielen.

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß bei Kapillaren von ca. 0,05 mm Durchmesser keine gleichmäßigen Querschnittsverhältnisse bei der Herstellung erreichbar sind.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Saarbrücken

Viskosimetrische Untersuchungen an Silikatsuspensionen als Beitrag zur Theorie der Adsorption an Tonkristalliten*)

Von E. Plötze, A. Rubin, G. Huckert und J. Kiefer

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Januar 1956)

Ein Phasengrenzflächen-Problem – die Plastizität der Tone – ist noch immer in einigen wesentlichen Punkten ungeklärt, obwohl es einer der allerältesten Industrien, der Keramik, zugehört. Umfassende Darstellungen vieler Messungen und Theorien sind unter anderen gegeben worden von W. Eitel (1), H. Salmang (2) und K. Jas-mund (3). Als speziellen Beitrag zum genannten Problem haben die Autoren sich die Aufgabe gestellt, Adsorptionseffekte an Tonkristalliten zu untersuchen. Im Verlauf dieser Untersuchungen sind auch viskosimetrische Messungen an Silikatsuspensionen ausgeführt worden, die im Rahmen der Tagung der Rheologen-Vereinigung gegebenenfalls Interesse besitzen.

Bei unseren Messungen wurde als feste Phase ein Silikatgemenge, und zwar gereinigter Hirschauer Kaolinit verwandt, ein Aluminiumsilikat der theoretisch-chemischen Zusammensetzung: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Als flüssige Phasen wurden polare Substanzen wie Wasser, ein- oder mehrwertige Alkohole zugesetzt. Durch mineralogische und chemische Analysen, durch Bestimmung der Korngrößenverteilung, durch röntgenographische und elektronenmikroskopische Aufnahmen war das Silikatgemenge soweit als irgend möglich definiert.

Die Untersuchung des Adsorptionseffektes in solch heterogenen, zweiphasigen Systemen ist natürlich methodisch nicht über den ganzen Konzentrationsbereich der festen in der flüssigen Phase einheitlich durchführbar, vielmehr verlangen zumindest die beiden extremen Konzentrationsbereiche verschiedene Meßmethoden mit entsprechenden Auswertungsansätzen. In Abb. 1 sind schematisch in einem Mischungsdiagramm der beiden Phasen die für einzelne Bereiche von uns zunächst angewandten Meßmethoden angeführt.

Es seien hier im Rahmen dieser kurzen Darstellung aus dem sehr umfangreichen experimentellen Material nur zwei typische Meßreihen, und zwar die Dichtemessungen im hochkonzentrierten Bereich I der festen Phase und Viskositätsmessungen im stark verdünnten Bereich II herausgegriffen.

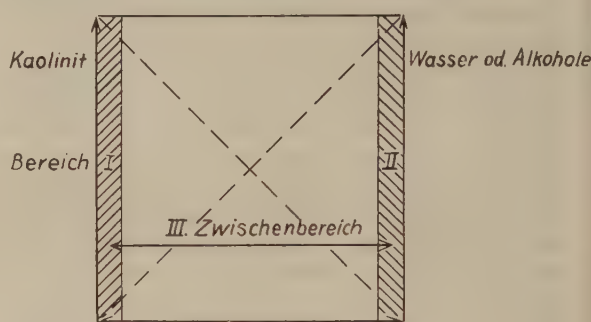


Abb. 1. Schematisches Mischungsdiagramm mit den für die Bereiche I, II und III angewandten Meßmethoden: Bereich I: Dichte und Dampfdruckmessungen der flüssigen Phase, Elektronenmikroskopische Untersuchungen. – Bereich II: Messungen der Viskosität und Oberflächenspannung, Lichtstreuung und spektroskopische Messungen. – Bereich III: Messung des spez. elektr. Widerstandes, dielektrische Daten und pH-Ionenkonzentration

Dichtemessungen an dem von Kristalliten adsorbierten Wasser fanden unseres Wissens bislang nur orientierend statt. Es schien uns deswegen aufschlußreich, die Dichte des Wassers in einem Gemenge mit praktisch reinen Kaolinit-Kristalliten bei abnehmendem Wassergehalt so exakt als möglich messend zu verfolgen. Die Dichte wurde pyknometrisch, bei einer Thermostaten-Temperatur von $(25 \pm 0,05)^\circ \text{C}$ und mit Benzol als Auffüllflüssigkeit, bestimmt. Bei äußerst sorgfältiger Ausschaltung aller systematischer Fehler betrug der Meßfehler für die Dichte des Adsorptionswassers im ungünstigsten Falle $\pm 0,004 \text{ g/cm}^3$ oder $\pm 0,2\%$. Durch den Meßfehler war die Meßreihe bei normalem apparativem Aufwand etwa bei einem minimalen Wassergehalt von 2 Millimolen/g Kaolinit begrenzt. Die Abb. 2 zeigt den Verlauf der Meßreihe bis zu dem vor-

*) Vorgetragen von E. Plötze auf der wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung in Bad Oeynhausen am 20. September 1955. – Die ausführliche Darstellung dieser hier kurz referierten Ergebnisse folgt später in dieser Zeitschrift.

läufig maximal gemessenen Dichtewert von $1,2 \text{ g/cm}^3$.

Unter Zunahme weiterer, im gleichen Konzentrationsbereich gemessener Dampfdruckisothermen kann der Dichte-Effekt gedeutet

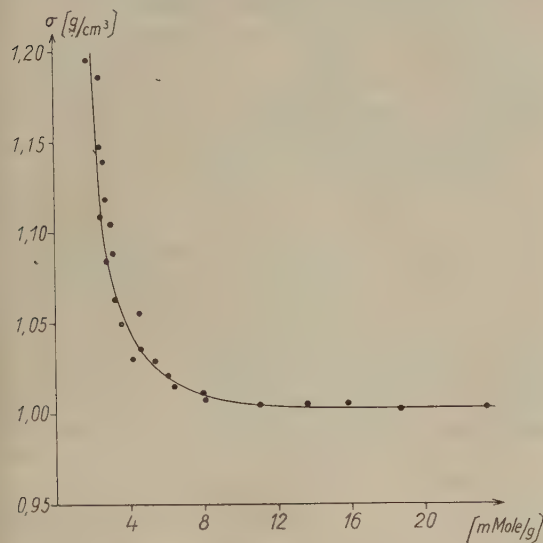


Abb. 2. Dichte des adsorbierten Wassers an Kaolinit-Kristalliten bei abnehmendem Wassergehalt des Gemenges

werden als eine, einer chemischen Oberflächenverbindung sehr nahe kommende Adsorption des Wassers an gewisse Bezirke der Kristallitflächen, wobei gemäß der Gittersymmetrie und infolge Orientierung der Wasserdipole eine sehr dichte Packung der Adsorptionsschichten resultiert, deren Dicke nur wenige Moleküllagen betragen dürfte.

Die zweite hier anzuführende Meßreihe betrifft Viskositätsmessungen an sehr verdünnten Kaolinituspensionen und ähnlichen Silikatgemengen, die also in dem Meßbereich II (vgl. Abb. 1) gelegen sind. Die Viskositäten wurden mit Ostwaldschen Kapillarviskosimetern im geregelten Thermostaten gemessen. In dem zulässigen Durchmesserbereich der Kapillaren wurden solche mit möglichst kleinen Durchflußzeiten gewählt, um Fälschungen durch wirksame Sedimentation während der Meßzeit zu vermeiden. Bei guter manueller Geschicklichkeit lassen sich absolute Viskositäten dieser Gemenge mit einem Fehler von 1% und kleiner bestimmen. Gemessen wurde die Viskosität wäßriger Gemenge, und zwar die Temperaturabhängigkeit in dem Bereich $20-50^\circ\text{C}$ und die Konzentrationsabhängigkeit in dem Bereich $0-3 \text{ g/100 cm}^3$ -Lösung. Wie aus der als Beispiel angeführten Meßreihe in Abb. 3 zu ent-

nehmen ist, tritt der zu erwartende Temperatur- und der im großen zu erwartende Konzentrationsverlauf ein.

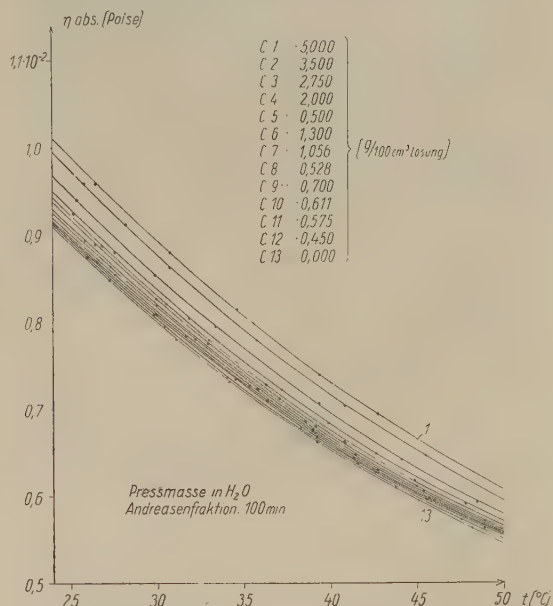


Abb. 3. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von wässrigen Silikatsuspensionen

Aber eine interessante Erscheinung, die wir dem glücklichen Umstande verdanken, in dem angeführten Konzentrationsbereich die Meßpunkte genügend dicht gelegt zu haben, zeigt sich bei einer Konzentration um $0,5 \text{ g/100 cm}^3$ -Lösung, und zwar ein scharf ausgeprägtes Maximum der Viskosität bzw. der dissipierten Leistung. Dieser auffallende anomale und sehr charakteristische Verlauf der Viskosität ist in der Abb. 4 dargestellt.

Weitere Viskositätsmessungen ergaben, daß beim Wechsel der flüssigen Phase – statt Wasser ein- oder mehrwertige Alkohole – sich die Lage des Maximums zu anderen Konzentrationen verschiebt, und ferner, daß eine auffallend starke Strukturviskosität in den jeweiligen charakteristischen Konzentrationsbereichen auftritt.

Zur Deutung dieser Messungen läßt sich zunächst anführen, daß bei diskreten Konzentrationen, d. h. bei bestimmtem Verteilungsgrad der Massen, der Ladungen, gegebenenfalls weiterer spezifischer Größen, wirksame Zwischenmolekularkräfte auftreten, die stabile disperse Systeme – bestehend aus den Kristalliten mit ihren Adsorptionshüllen – bedingen. Wir nehmen an, daß die vielfach beobachtete geschichtete Sedimentation an Tontrüben gegebenenfalls hierdurch eine Klärung finden wird.

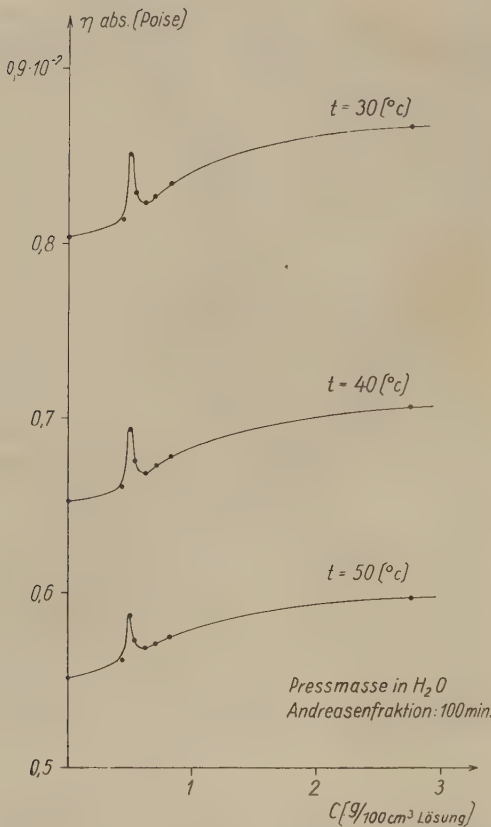


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität wässriger Silikatsuspensionen

Ergänzend möge noch angeführt werden, daß die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes und vor allem der mechanischen Oberflächenspannung im Bereich der Maxima anomalen Verlauf aufweist und die Existenz diskreter disperser Systeme bestätigt.

Die Autoren danken Herrn L. v. Boch, Generaldirektor der Firma Villeroy & Boch, für die Förderung dieser Untersuchungen und Herrn Dr. A. Zwetsch, Leiter der keramischen Versuchsanstalt in Mettlach, für viele wertvolle Ratschläge.

Schrifttum

- 1) Eitel, W., Physikalische Chemie der Silikate (Leipzig 1941).
- 2) Salmang, H., Die Keramik (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954).
- 3) Jasmund, K., Die silikatischen Tonminerale (Weinheim 1955).

Diskussion

W. von Engelhardt (Hannover): 1. Literatur über eine höhere Dichte des an Tonkristalliten adsorbierten Wassers ist zitiert in dem Buch von Marshall: Colloid Chemistry of Silicate Minerals.

2. Haben Sie berechnet, wie groß die mittlere Entfernung der Kaolinitteilchen in den Suspensionen bei den Konzentrationen des Viskositätsmaximums ist? Wie mir scheint, würden recht große Abstände herauskommen, so daß die Struktur der Kaolinit-Wasser-Systeme vielleicht durch weitreichende Kräfte zwischen den Kaolinitteilchen aufgebaut sein wird.

Schuch (Ludwigshafen): Wie wurde die Teilchengröße bestimmt?

P. G. Meerman (Amsterdam): Ist der Einfluß von Elektrolyten untersucht worden?

Sind z. B. auch dialysierte Suspensionen in Betracht gezogen worden?

W. Meskat (Leverkusen): Das von dem Vortragenden untersuchte Viskositäts-Konzentrationsgebiet ist bei den meisten makromolekularen Lösungen durch besondere Effekte gekennzeichnet, z. B. den Abknickeffekt bei Perlon-Lösungen usw. Es wäre daher zweckmäßig, nicht nur das gewöhnliche Ostwald-Kapillarkviskosimeter zu verwenden, das gegenüber anderen Kapillarkviskosimetern zusätzliche Berücksichtigung von Korrekturen verlangt, wie z. B. die Ausschaltung des Steighöhenfehlers, sondern auch andere Viskosimeter zur Untersuchung heranzuziehen. Zu empfehlen wäre das Verdünnungviskosimeter nach Ubbelohde und insbesondere auch ein Rotationsviskosimeter, wie z. B. das Gerät von S. Peter, das besonders für eine geringe Viskosität geeignet ist.

K. Dialer (Hannover): Wie groß waren die absoluten Viskositäten? Haben Sie genaue Fehlerbetrachtungen gemacht? – Die Fehler aller Meßgrößen (Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung) nehmen ja im Gebiet niedriger Konzentrationen sehr stark zu und können so irgendwelche Maxima vortäuschen.

J. L. von Eichborn (Karlsruhe): 1. Zur höheren Dichte des Wassers bei hohen Konzentrationen. Ist schon aus der Rechnung mit Hilfe der spezifischen Oberfläche und der angenommenen Dichten des Wassers in der Adsorptionsschicht eine Vorstellung über die erforderliche Anzahl von molekularen Adsorptionslagen gebildet?

Ich darf vielleicht mitteilen, daß zu dem von mir vorausgesagten und erstmalig im Anschluß an eine auf Anregung von mir durchgeführte Doktor-Arbeit im Zementforschungsinstitut, Düsseldorf, verifizierten Effekt der Herabsetzung der Mahlarbeit in Trockenmahlungen durch Adsorption von Dämpfen gefunden wurde, daß leider anscheinend z. B. eine bis 15-fach molekulare Adsorptionsschicht von Azeton erst notwendig ist und auftritt, welche dann die Mahldauer von Zementklinker allerdings bis zu ca. 40% verkürzen kann.

2. Zum Effekt der geschichteten Sedimente: Wurde er an multidispersen Suspensionen gefunden? Ist der Effekt dann so formulierbar, daß das Sedimentvolumen abhängt von der Korngröße, indem im Mittel die unteren Schichten aus größeren Kornfraktionen bestehen? Oder tritt die Schichtung auch bei unidispersen Suspensionen auf?

E. Plötze (Scheidt b. Saarbrücken): Da die Häufigkeitskurve der Kaolinitteilchen ein steiles Maximum bei einer Teilchengröße von $1,4 \mu$ besitzt, die Dichte der Substanz $2,6 \text{ g/cm}^3$ beträgt, so ergibt sich bei der Konzentration des Viskositätsmaximums ($0,5 \text{ g/100 cm}^3$ Lösung) – zunächst nach dieser groben Überschlagsrechnung – ein verhältnismäßig großer mittlerer Ab-

stand der Kaolinitteilchen in der Größenordnung um 1μ . Zur Klärung der Frage nach den zwischenmolekularen Kraftwirkungen sind zuvor noch Messungen über die Wanderungsgeschwindigkeit bzw. des elektrokinetischen Potentials in Abhängigkeit von der Konzentration erforderlich.

Die Teilchengröße wurde mikroskopisch und aus Sedimentationsversuchen ermittelt.

Experimentelle Untersuchungen mit weiteren für den vorliegenden Konzentrationsbereich besonders geeigneten Spezial-Viskosimetertypen und Viskositätsmessungen an Suspensionen mit Elektrolytzusätzen bzw. an dialysierten Suspensionen sind im Gange.

Die absoluten Viskositäten liegen bei dem untersuchten Konzentrationsbereich zwar noch um 10^{-2} Poise, sind aber mit einer Genauigkeit von 1% und

kleiner zu ermitteln, so daß die spezifischen Viskositätsmaxima außerhalb der Fehlergrenze liegen.

Wir unterscheiden energetisch voneinander verschiedene Adsorptionsschichten. Bei Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der adsorbierten Moleküle ergibt sich für die erste, sehr fest gebundene Schicht eine nahezu monomolekulare Bedeckung. Bei Hinzunahme einer weiteren, weniger fest gebundenen Schicht ergeben sich insgesamt etwa 6 Moleküllagen. Die obige Annahme wird aber – jedenfalls für die erste Schicht – den vorliegenden Verhältnissen nicht gerecht wegen der Wirksamkeit energetisch verschiedener Attraktionszentren. Infolgedessen ist die Berechnung der Schichtdicke vorläufig noch problematisch.

Die geschichtete Sedimentation tritt nur in multi-dispersen Suspensionen auf.

Aus dem Landmaschineninstitut der Universität Göttingen (Direktor Prof. Dr. K. Gallwitz)

Strömungsprobleme bei Aerosolen und Aerosolpartikeln V*)

Über Sedimentationsströmungen von Rauchen und Nebeln^{1) 2)}

Von Johann-Ludwig von Eichborn

Mit 2 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 5. Februar 1955, abgeschlossen am 2. Oktober 1955)

0. Einleitung – Sedimentation von Suspensionen mit Fluidumsverdrängung und Sedimentation von Partikeln im Schwarm

Wenn von „Sedimentation“ die Rede ist, denkt man in der Regel nur an die Relativbewegung einzelner Partikel gegenüber ihrem Suspensionsmedium (Abb. 1a) und schließlich Trennung von diesem an begrenzenden Böden oder Wänden, unter Einfluß von Schwerkraft, auch Zentrifugalkräften oder elektrischen Feldkräften. Im Unterschied hierzu sollen Erscheinungen, bei denen „die ganze Suspension“ oder größere Volumenteile von ihr unter Einfluß solcher äußeren Kräfte in Bewegung sind, „Sedimentationsströmungen“ heißen. Zu solcher spontanen Strömung einer Suspension gehört auch immer irgendwo mitveranlaßte Bewegung eines entsprechenden Volumens des reinen Mediums oder „Fluidums“, Flüssigkeit (angelsächsisch speziell als „liquid“ von „fluid“ unterschieden) oder Gases.

Zwei einfache Grenzfälle sind möglich: Entweder die suspendierten Partikel sind als „Schwarm“ allseitig um-

schlossen von Wänden eines Gefäßes (Abb. 1b). Dann ist Voraussetzung für eine eigentliche „Strömung der Suspension“ unter Einfluß äußerer Kräfte, die an den Massen der Partikel angreifen, daß vor und hinter dem Schwarm die Fluidumsströmung nicht gehemmt ist. Der Verfasser hat hierzu schon früher (J. L. v. Eichborn, 1954, II) als Beispiel auf die Versuchsanordnung eines U-Rohres hingewiesen, dessen beide Schenkel anfangs mit Rauch oder Nebel ungleich hoch gefüllt

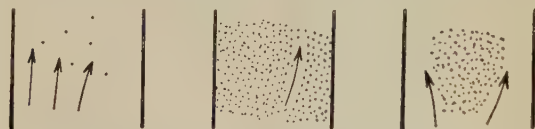


Abb. 1. Schematische Darstellung der Fluidum-Strömung in einem Rohr um und zwischen sedimentierenden Partikeln (Gas oder Flüssigkeit). a) Geringe Partikelkonzentrationen. Die Strömung um jede einzelne Partikel kann so behandelt werden, als wäre diese allein. Die Partikeln fallen nebeneinander, ungestört durch das Verhalten der Nachbarn. Gilt streng nur bei praktisch unendlich großem Abstand-Radius-Verhältnis (l/r). b) Hohe Partikelkonzentration. Die Strömung muß sich zwischen den Partikeln hindurchzwängen, schafft sich unter Entmischung der Suspension unter Umständen Kanäle. Partikel fallen nur „im Schwarm durch das Fluidum“, abhängig von dem Maß, wie eine Gegenströmung (mit oder ohne Entmischung) möglich ist oder wie mitgenommenes („gebundenes“) Fluidum durch Verdrängung unterhalb, Nachsaugen oberhalb sich Platz schaffen bzw. ersetzt werden kann. c) Hohe Partikelkonzentration. Partikelwolke erfüllt nicht den ganzen Raum des Suspensionsmediums. Die Wolke (kann auch Folge einer Entmischung sein) fällt wie ein poröser Körper sehr niedriger mittlerer Wichteunterschiede gegenüber dem Fluidum. Die Strömung geht vorwiegend um sie herum.

*) Nach Vorträgen auf dem Kolloquium: „Staubströmungen in Grenzschichten“ des Fachausschusses f. Staubtechnik im VDI Karlsruhe 1954; s. Tagungsband des VDI unter diesem Titel, herausgegeben von W. Barth, (Düsseldorf 1955), auf der Schwebstofftagung Mainz 1954; s. Ber. Kolloid-Z. 142, 46 (1955) und auf der wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung e.V. Bad Oeynhausen 1955, ausführliche Mitteilung hierzu später.

¹⁾ Vorangehende Mitteilungen W. K.: Kolloid-Z. 35, 49 (1954); I und II: Z. Aerosolforsch. 3, 279, 374 (1954); III. Maschinenmarkt 61, Nr. 55 (1955); IV: Bergbaudsch. 7, 237, 295 (1955); VI: Z. Aerosolforsch. 4, 453 (1955), Auszug Kolloid-Z. 146, 157 (1956); VII: 4. Schwebstofftechn. Arbeitstagung Mainz 1955, Tagungsbericht (I. Physik. Inst. Univ. Mainz 1955).

²⁾ Meinem einstigen Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann-Hannover, zum 60. Geburtstag gewidmet.

sind. Nur wenn und in dem Maße, wie die Gas(Luft-) Bewegung am oberen Ende des gefüllten Schenkels und im übrigen rauch- bzw. nebelfreien Rohr ungedrosselt ist, gleicht sich die Füllung des U-Rohres nach Art der Gleichgewichtseinstellung von reinen Fluida in „kommunizierenden Rohren“ mehr oder weniger rasch aus. Der entgegengesetzte einfache Fall ist der eines mit dem eingeschlossenen Fluidum frei im Fluidumsraum sinkenden Schwarmes, kurz einer „Wolke“ von Partikeln, deren Sedimentation von einer freien Umströmung des Fluidums um „die ganze Suspension“ herum begleitet ist (Abb. 1c).

Betrachtet man die auftretenden Geschwindigkeiten, so sind diese Grenzfälle der „Sedimentation mit Fluidumsverdrängung“ keine echten Gegensätze. Denn die „Wolkenfallgeschwindigkeit“ einer wirklich „frei“ fallenden Wolke kann durch äußere Maßnahmen nicht weiter beeinflusst werden. Dagegen läßt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit der z. B. in einem Rohr eingeschlossenen Suspension (als Ganzes) durch Drosseln der Gasverdrängungs- und Gasnachströmung bis auf Null herabsetzen und ist im Maximum freier Gasströmung immer noch abhängig von der Gefäßweite, die den Strömungswiderstand bestimmt. Der treibende Druck der Strömung ist dagegen von dieser Weite unabhängig durch Wichte und Höhe der Suspensionssäule gegeben. Im Falle vollständiger Drosselung der Gasströmung setzt die Sedimentation der Partikel selbst freilich nicht aus. Vielmehr fallen diese so oder so zugleich durch ihr Fluidum hindurch. Die Geschwindigkeit dieser Schwarm sedimentation ist es offenbar, die von S. Kiesskalt (1954) als „Schwarm(fall)geschwindigkeit“ bezeichnet worden ist, die nur einen, je nach Konzentration (Volumenkonzentration oder Volumenerfüllung V_P/V_S) des Gesamtpartikelvolumens (V_P) im Suspensionsvolumen (V_S) mehr oder weniger großen Bruchteil der Einzelpartikel fallgeschwindigkeit ausmacht.

Im Folgenden befassen wir uns zunächst mit diesem Verhältnis. Weiterhin sollen die Sedimentationserscheinungen, bei denen die Verdrängung von Fluidumsvolumen mitbestimmend ist, systematisch betrachtet werden. Hierzu gehört nach Ansicht des Verf. auch die „Sedimentation in sich“, das Absinken einer oberen Grenze einer Suspensionssäule, dessen Geschwindigkeit der Verf. an Rauch und Nebel eigenartig durch Lichteinfall erhöhbar fand (J. L. von Eichborn, 1954, W. K., I, II). Schließlich werden auch für Wolkensedimentation und andere Wolkenströmungen im freien (fluidum erfüllten) Raum Schlußfolgerungen zu ziehen sein.

1. Einzel- und Schwarmfallgeschwindigkeit von Partikeln

1.0 Schwarmfallgeschwindigkeit abhängig von Volumenerfüllung

Sofern die Volumenerfüllung (V_P/V_S) durch das gesamte Partikelvolumen (V_P) über das ganze Suspensionsvolumen (V_S) hin gleichmäßig ist, wird die Schwarmfallgeschwindigkeit eindeutig von ihr abhängen, gegebene sonstige Zusammensetzung der Suspension hinsichtlich Größenspektrum, Stoffart und Formen der Partikel, sowie stofflichen Eigenschaften des Fluidums vorausgesetzt. S. Kiesskalt (1954) teilt hierzu eine Zusammenstellung nach Schiller, auf Grund von Messungen von Steinour, Verschoor und Carman, für relativ hohe Volumenkonzentrationen um 0,1 (= 10%) und höher mit. Messungen von Steinour bei Konzentrationen $> 0,05$ werden auch von C. N. Davies (1947) einem Vergleich mit einer Theorie von J. M. Burgers (1941, 1942) zugrunde gelegt, die jedoch ihrerseits nur für verdünnte Suspensionen Geltung beanspruchte. Die Partikelgröße ist bei allen diesen Angaben vorerst als ohne wesentlichen Einfluß angenommen, doch ist einheitlicher Durchmesser und Kugelform vorausgesetzt, sowie wesentlich Zähigkeitsbestimmtes Strömungsfeld.

Im Unterschied zu sehr hohen Konzentrationen, meist auch größerer Partikel, wie gasdurchströmten Pulverschüttungen, mit denen sich die chemische Verfahrenstechnik in den letzten Jahren ausführlicher befaßt hat [siehe z. B. bei Brötz (1952), Literatur ferner in Meldaus Handbuch der Staubtechnik (1953) und bei W. Barth (1954) zu diesen Pulver-Gas-„Wirbelschichten“], ist das Übergangsgebiet von der Sedimentation einzelner Partikel zu der dicht beieinander fallender, die einzeln der einfachen Stokeschen Widerstandsformel gehorchten, theoretisch und empirisch noch wenig erforscht. Für sehr hohe Konzentrationen vgl. auch die Theorie von H. Brinkman (1947), welcher an den Durchströmungswiderstand durch poröse Körper anknüpfte, und deren experimentelle Erprobung durch H. Verschoor (1951). Für den „überstokesschen“ Bereich der größeren Partikel, die schwarmweise sedimentieren, vgl. H. Tollert (1954).

1.1 Wandeinfluß auf den Unterströmungswiderstand im Stokes-Oseenschen Gebiet

Die Stokesche Widerstandsformel ist, was im aerosol- und staubkundlichen Schrifttum bisher verhältnismäßig wenig

beachtet wurde, unter der Voraussetzung eines relativ zur umströmten Kugel (Durchmesser $2r$) unendlich ausgedehnten Fluidums abgeleitet [vgl. zum Bewegungswiderstand als Umströmungswiderstand und Wandeinfluß auch J. L. von Eichborn (1955)]. Ist das Verhältnis (r/l) von (r) zum Abstand (l) einer Gefäßwand nicht vernachlässigbar klein, so wird der Bewegungswiderstand (W) erhöht, desgleichen durch Nähe von Boden oder Decke (bzw. freie Oberfläche eines flüssigen Fluidums). Bemerkenswerterweise hat die Voraussetzung „unendlichen Fluidumsraumes“ vor Jahrzehnten bei experimentellen Nachprüfungen der Stokeschen Formel umgekehrt eine Rolle gespielt, weil zur Beurteilung der Meßdaten der unvermeidliche Gefäßwandeinfluß rechnerisch eliminiert werden mußte.

So sind die sorgfältigen Experimente aus der Zeit nach Ladenburg (1907), der zuerst eine Wandeinflußkorrektur zur Stokeschen Formel einführt, von Liebst, Schmiedel und W. Möller (1938) (Lit. s. dort) mit Schleppkugeln oder Fallkugeln in flüssigen Fluida nicht eigentlich als Prüfungen der gewöhnlichen Stokeschen Formel anzusehen, sondern als Prüfungen der durch die fluidodynamische Korrektur verbesserten Formel. Die Methode der „Spiegelungsströmung“ dafür geht auf Gedanken von H. A. Lorentz (1896) und schon von Stokes (1843) zurück [s. R. Ladenburg (1907)]. W. Möller (1938) untersuchte auch die Widerstandsformeln von Oseen (1913) und von Goldstein (1929). Sie beruhen auf einer teilweisen Berücksichtigung der „Trägheitsglieder“ neben den „Zähigkeitsgliedern“ in den Stokes-Navierschen Differentialgleichungen für das dynamische Gleichgewicht eines bewegten Fluidumvolumenelementes bei der Integration dieser Gleichungen. Möller kam auch nur zu dem Schluß, daß die Oseensche Formel mit Wandeinflußkorrektur nach Faxen (1921) bei Reynolds-Zahlen des Umströmungsfeldes $Re > 0,2$ den Meßergebnissen besser entsprach als die Stokesche Formel mit Ladenburgs Korrektur. Über eine etwaige bessere Annäherung der Oseenschen Formel selbst an den wirklichen Widerstand am Anfang des Überganges ($0,5 < Re < 80$) von laminarer zu turbulenter Umströmung ohne Wandstörung (s. J. L. v. Eichborn, 1955, III) konnten seine Experimente nichts aussagen.

Immerhin steht fest, daß die manchmal vertretene Ansicht einer „Gleichwertigkeit“ beider Formeln am Beginn der merklichen Abweichungen ($0,2 < Re$), weil nach Oseen in gleicher Differenz zu hohe Widerstände errechnet würden wie nach Stokes zu niedrige, eine etwas zu grobe Darstellung des Sachverhaltes ist. Wenn Störungen durch benachbarte Gefäßwände, -boden oder -decke oder Nachbarpartikel vorliegen, sollte man jedenfalls die nach Faxen korrigierte Oseensche Formel bevorzugen. (Zur etwas weiterreichenden Gültigkeit der Oseenschen Formel vgl. z. B. das Diagramm J. L. von Eichborn, 1955, IV, Abb. 2 und die Tab. I dort.)

Die Rechnung von Oseen führt in der dimensionslosen Darstellung mit Hilfe der Definition einer Widerstandszahl und Reynolds-Zahl,

$$\psi = \frac{W/\pi r^2}{\varrho_M w^2/2} \quad [1]$$

und

$$Re = \frac{2r w}{\eta_M/\varrho_M}, \quad [2]$$

einer vom Medium (Zähigkeit η_M , Dichte ϱ_M) mit der Relativgeschwindigkeit w umströmten Kugel (vgl. J. L. v. Eichborn, 1955, III) zu der Beziehung

$$\psi = \psi_{Os} = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re \right) = \frac{24}{Re} + 4,5. \quad [3]$$

Sie fällt für $Re \ll 16/3$ mit der Stokesschen Beziehung

$$\psi = \psi_{St} = \frac{24}{Re} \quad [4]$$

zusammen, so daß man auch kurz schreiben kann (1)³⁾

$$\psi_{Os} = \psi_{St} \left(1 + \frac{3}{16} Re \right). \quad [5]$$

Strömungswiderstandsgesetze in Form von Funktionen zwischen Bewegungswiderstand (W) und Relativgeschwindigkeit (w) ergeben sich, indem man in die in verschiedenen Größenbereichen von Re geltenden Funktionen zwischen den dimensionslosen Kenngrößen ψ und Re die Definitionsgleichungen [1] und [2] einsetzt (vgl. J. L. v. Eichborn, 1955, III).

Im speziellen Fall des Stokesschen Gesetzes erhält man so:

$$W = W_{St} = 6\pi r w \eta_M \quad [6]$$

und im Fall des Oseenschen Gesetzes:

$$W = W_{Os} = 6\pi r w \eta_M \left(1 + \frac{3}{16} Re \right) = \quad [7a]$$

$$W = W_{Os} = 6\pi r w \eta_M + 4,5\pi r^2 \varrho_M \frac{w^2}{2}. \quad [7b]$$

Es entspricht also der Beziehung Gl. [5] zwischen den Widerstandszahlen in Abhängigkeit von Re eine gleiche zwischen den Bewegungswiderständen selbst:

$$W_{Os} = W_{St} \left(1 + \frac{3}{16} Re \right). \quad [8]$$

1.2 Faxensche Wandeinflußkorrektur als Basis einer Theorie des Nachbarpartikeleinflusses

Der praktische Nutzen der Oseenschen Formel ist für Einzelpartikel in der Tat gering in Anbetracht der resultierenden komplizierteren Beziehung zwischen Fallgeschwindigkeit, Partikeldurchmesser und anderen physikalischen Größen (s. u.). Die Korrektur nach Faxen, die der von einer umgebenden zylindrischen Wand auf die Umströmung um eine Kugel ausgeübten Hemmung gerecht werden sollte, dürfte, wie der Verf. vermutet, jedoch geeignet sein, auch den Einfluß von dichteren Abständen der Partikel auf deren schwarmweise Sedimentation in einer Formel zu erfassen. An Hand von Stromlinienbildern läßt sich anschaulich die Verwandtschaft des Einflusses einer relativ zum Fluidum ruhenden glatten Wand im

³⁾ Zahlen in () s. Anm. Seite 72ff.

relativen Abstand (l/r) und von parallel mit der Kugel relativ zum Fluidum bewegten gleich großen Kugeln im relativen Abstand ($2l/r$) verstehen (vgl. J. L. von Eichborn, 1955, III), Abb. 2. Es soll andernorts im Zusammenhang mit einer Bemerkung zur Zähigkeit von Suspensionen auf diese Bilder nochmals eingegangen werden. Im folgenden

$$\psi = \psi_{Fax} = \frac{24}{Re} \frac{1}{\left(1 - \frac{3}{16} Re\right) - \frac{r}{l} L\left(\frac{Re}{4} \frac{l}{r}\right) + 2,09 \left(\frac{r}{l}\right)^3 - 0,95 \left(\frac{r}{l}\right)^5 + \dots} \quad [9]$$

Der Wert der im Nenner vernachlässigten höheren Potenzen von (r/l) ist $\ll 1$ vorausgesetzt. Die Funktion $L\left(\frac{Re}{4} \frac{l}{r}\right)$ strebt mit Abnahme des Argumentes $\frac{Re}{4} \frac{l}{r} \rightarrow 0$, d. h. nach kleinen der 1 sich nähernden relativen Wandabständen (l/r) und kleinen Re -Zahlen hin, einem Maximalwert 2,104 zu und nimmt mit wachsenden Argumenten, d. h. nach großen Wandabständen und Re -Zahlen hin allmählich ab (s. Tab. 2 unten). Gültigkeit der Formel wird nur innerhalb folgender Grenzen beansprucht (2):

$$F_{FSt} = \frac{\psi_{Fax}}{\psi_{St}} = \frac{1}{1 - \frac{3}{16} Re - \frac{r}{l} L\left(\frac{Re}{4} \frac{l}{r}\right) + 2,09 \left(\frac{r}{l}\right)^3 - 0,95 \left(\frac{r}{l}\right)^5 + \dots} \quad [11]$$

Diese Korrektur erweist sich als eine Verallgemeinerung der Korrektur von Ladenburg (1907) (4).

Auf Grund der experimentellen Befunde von W. Möller (1938) erscheint es korrekter,

$$\psi_{Fax} = \frac{\psi_{Os}}{1 + \frac{3}{16} Re \left(1 - \frac{3}{16} Re\right) - \frac{r}{l} L\left(\frac{Re}{4} \frac{l}{r}\right) + 2,09 \left(\frac{r}{l}\right)^3 - 0,95 \left(\frac{r}{l}\right)^5 + \dots}, \quad [12]$$

daß man den Wandeinfluß durch den Korrekturfaktor [13]

$$F_{FOs} = \frac{\psi_{Fax}}{\psi_{Os}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{16} Re\right) \left[\left(1 - \frac{3}{16} Re\right) - \frac{r}{l} L\left(\frac{Re}{4} \frac{l}{r}\right) + 2,09 \left(\frac{r}{l}\right)^3 - 0,95 \left(\frac{r}{l}\right)^5 + \dots\right]} > 1 \quad [13]$$

zur Widerstandszahl ψ_{Os} definieren kann (5).

1.3 Faxensche Widerstands- und Einzelfallgeschwindigkeitsformeln

Da der Bewegungswiderstand (W) nach Definition Gl. [1] der von Re eindeutig abhängenden (oder von Re unabhängigen, vgl. J. L. v. Eichborn, 1955, III) Widerstandszahl (ψ) proportional ist, so ist der Korrekturfaktor F_{FOs} auch an dem Oseenschen Bewegungswiderstand (W_{Os}) gemäß Gl. [7] bzw. [8] anzubringen. Der Faxensche Bewegungswiderstand (W_{Fax}) findet sich bei gegebener Re -Zahl also gemäß

$$W_{Fax} = W_{Os} \cdot F_{FOs} = 6\pi r \eta_M \left(1 + \frac{3}{16} Re\right) \cdot F_{FOs} \quad [14]$$

aus dem für unendlichen relativen Wandabstand (l/r) geltenden Widerstand (W_{Os}) oder kurz aus dem Stokes-

sei die vertretene Vermutung im wesentlichen nur an Hand der Faxenschen Widerstands- und Fallgeschwindigkeitsformeln begründet.

Die von W. Möller (1938) experimentell bis $Re \lesssim 0,3$ und $r/l \lesssim 0,2$ als sehr gut brauchbar, bei von da an wachsenden Re -Zahlen nur allmählich von den empirischen Ergebnissen abweichend gefundene Widerstandsformel von Faxen (1921) lautet [9]:

$$Re \ll 4; \quad \frac{Re}{4} \left(\frac{r}{l}\right)^2 \ll 1; \quad \left(\frac{r}{l}\right)^6 \ll 1. \quad [9a]$$

Mit großen relativen Abständen (l/r) geht Gl. [9] in eine Modifikation der Oseenschen Formel Gl. [3] über (3):

$$\psi = \psi_{Os}^* + \dots = \frac{24}{Re} \frac{1}{1 - \frac{3}{16} Re} \approx \psi_{Os} = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re\right),$$

$$\text{Voraussetzung } (3/16) Re < 1. \quad [10]$$

Bei kleinen Re -Zahlen $[(3/16) Re \ll 1$ und $(Re/4)(l/r) \ll 1$, $L(Re/4)(l/r) \approx 2,104]$ wirkt die Faxensche Formel Gl. [9] als eine Korrektur zur Stokeschen Gl. [4] mit dem Korrekturfaktor [11]:

wenn man einen Wandeinfluß auf den Bewegungswiderstand als eine Korrektur zur Oseenschen Formel Gl. [3] für unendlich großen relativen Wandabstand (l/r) auffaßt und die Faxensche Formel so schreibt [12]

schen Widerstand (W_{St}) gemäß

$$W_{Fax} = W_{St} \left(1 + \frac{3}{16} Re\right) \cdot F_{FOs}. \quad [15]$$

Die Einzelfallgeschwindigkeit (w_f) einer Kugelpartikel ergibt sich aus dem Bewegungswiderstand (W) durch Gleichsetzen von W mit dem um den Auftrieb im Fluidum verminderten Gewicht der Partikel (Dichte ϱ_P) im Feld einer Massenbeschleunigung (im einfachsten Fall der Erdbeschleunigung g):

$$W = \frac{\pi}{6} (2r)^3 (\varrho_P - \varrho_M) g = \frac{\pi}{6} (2r)^3 \delta \varrho g. \quad [16]$$

Unter Benutzung der Oseenschen Widerstandsformel Gl. [7] wird eine wenig durchsichtige quadratische Fallgeschwindigkeitsformel erhalten:

$$w_{fOs}^2 + \frac{16}{3} \frac{\eta_M}{2r \varrho_M} w_{fOs} = \frac{1}{18} \frac{\delta \varrho g (2r)^2}{\eta_M} \frac{16}{3} \frac{\eta_M}{2r \varrho_M}. \quad [17]$$

Ihre Benutzung lohnt sich in der Regel nicht. Soweit man nicht mit der Stokesschen Formel Gl. [6] für den rein Zähigkeitsbestimmten Widerstand arbeiten kann, was zur Stokesschen Fallgeschwindigkeit

$$w_{fSt} = \frac{1}{18} \frac{\delta \varrho g (2r)^2}{\eta_M} \quad [18]$$

führt, empfiehlt sich vielmehr eine Parameterdarstellung von w_f und $2r$ als Funktionen der Re -Zahl (Re) und der Widerstandszahl (ψ).

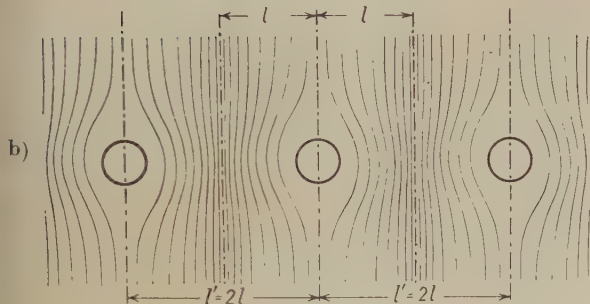
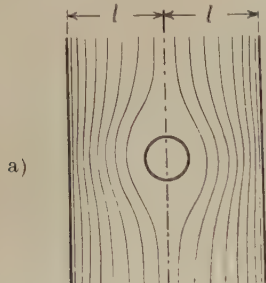


Abb. 2. Erhöhung des Kugelumströmungswiderstandes durch Zylinderwand oder Nachbarpartikel. Äquivalenz der ebenen Strömungsfelder: In Schnittebenen durch die Achse einer umströmten Partikel, welche durch Nachbarpartikel im Abstand $l' = 2l$ gehen, und in einer Schnittebene durch die Achse einer in glattwandigem Hohlzylinder im Wandabstand l umströmten Partikel. Wesentlich Zähigkeitsbedingter Strömungszustand angenommen. a) Gehemmte Umströmung einer Kugel in einem Zylinder. Relativ zur Zylinderwand ruht das Fluidum. b) Gegenseitige Hemmung der Umströmung benachbarter Kugelpartikel gleichen Durchmessers. Die zwischen ihnen liegenden Stromlinien könnten durch glatte Wände ersetzt sein, die relativ zum Fluidum ruhen. – Beim räumlichen Strömungsfeld kann strenge Äquivalenz mit dem Feld nach a) nur erwartet werden, wenn parallel zur mittleren Kugel ein voller Wulstring an Stelle eines Ringes von Nachbarpartikeln umströmt wird.

Nach Einsetzen von Gl. [16] in Gl. [1] und $w = w_f$ setzend erhält man durch Dividieren der Gl. [2] durch Gl. [1]

$$w_f = \sqrt[3]{\frac{4}{3} \frac{\delta \varrho}{\varrho_M} g (\eta_M / \varrho_M)} \sqrt[3]{\frac{Re}{\psi}} \quad [19]$$

und durch Quadrieren von Gl. [2] und Multiplizieren mit Gl. [1]:

$$2r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{(\eta_M / \varrho_M)^2}{(\delta \varrho / \varrho_M) g}} \sqrt[3]{Re^2}. \quad [20]$$

Zusammengehörende Wertepaare w_f und $2r$ ergeben sich durch Benutzen zusammengehörender Werte Re

und ψ , die man den für verschiedene Re -Zahlenwertbereiche empirisch als gültig ermittelten Funktionen ψ vs. Re entnehmen kann, speziell auch der theoretisch begründeten Oseen-Stokesschen Funktion Gl. [3], [4], [5] (vgl. auch J. L. v. Eichborn, 1955, III, IV). Beachtet man, daß im Bereich der Gültigkeit der Gl. [4] bzw. [3], [5] Re zu setzen ist:

$$Re = \frac{2r w_{fSt}}{\eta_M / \varrho_M} \quad [21]$$

bzw.

$$Re = \frac{2r w_{fOs}}{\eta_M / \varrho_M}, \quad [22]$$

so überzeugt man sich leicht, daß durch Einsetzen von Gl. [4] in Gl. [19] die Gl. [18] der Stokesschen Fallgeschwindigkeit folgt. Durch Einsetzen von Gl. [3] in Gl. [19] erhält man für die Oseensche Fallgeschwindigkeit direkt:

$$w_{fOs} = \frac{1}{18} \frac{\delta \varrho g (2r)^2}{\eta_M} \frac{1}{1 + \frac{3}{16} \frac{2r w_{fOs}}{\eta_M / \varrho_M}} \quad [23]$$

Diese Gl. [23] ist identisch mit Gl. [17]. Wir können sie m. H. der Gl. [18] und [22] kürzer schreiben:

$$w_{fOs} = w_{fSt} \frac{1}{1 + \frac{3}{16} Re}, Re = \frac{2r w_{fOs}}{\eta_M / \varrho_M}. \quad [24]$$

In analoger Weise erhalten wir mit Benutzung der Faxenschen Funktion Gl. [9] ψ vs. Re zum Einsetzen in Gl. [19] die Faxensche Fallgeschwindigkeit mit dem Faxen-Stokesschen Faktor F_{FSt} von Gl. [11]

$$w_{fFax} = w_{fSt} \frac{1}{F_{FSt}}, Re = \frac{2r w_{fFax}}{\eta_M / \varrho_M} \text{ in } F_{FSt}, \quad [25]$$

wobei wir gemäß Gl. [11] und [13] auch den Korrekturfaktor F_{FOs} einführen

$$w_{fFax} = \frac{w_{fSt}}{1 + \frac{3}{16} Re} \frac{1}{F_{FOs}}, Re = \frac{2r w_{fFax}}{\eta_M / \varrho_M} \quad [26]$$

und nach Gl. [18] und [24] schließlich schreiben können:

$$w_{fFax} = \frac{1}{18} \frac{\delta \varrho g (2r)^2}{\eta_M} \frac{1}{1 + \frac{3}{16} Re} \frac{1}{F_{FOs}} = w_{fOs} \frac{1}{F_{FOs}}, \text{ mit } Re = \frac{2r w_{fFax}}{\eta_M / \varrho_M}. \quad [27]$$

1.4 Schwarmfallgeschwindigkeitsformeln

Mit den Formeln Gl. [25] bis [27] für die wandbeeinflusste Einzelpartikelfallgeschwindigkeit läßt sich nach Ansicht des Verf. eine Formel für die Schwarmfallgeschwindigkeit gewinnen, wenn man, wie (Abschn. 1.2) begründet, an Stelle des relativen Wandabstandes (l/r) den doppelt so großen relativen Abstand ($l'/r = 2l/r$) von parallel fallenden Nachbarpartikeln gleichen Durchmessers ($2r$)

eingeführt (vgl. Abb. 2). Es muß bemerkt werden, daß leider mit der Annahme so viel weiteren Einflusses benachbarter, parallel bewegter Kugeln als dem einer benachbarten glatten Wand diese umgedeutete Formel von Faxen von kleinen nur bis zu größeren, bei 0,1655 bis 0,234 liegenden Volumenkonzentrationen (V_P/V_S) gute Geltung beanspruchen und jedenfalls für den kleinstmöglichen Abstand ($l' = 2r$) von Nachbarpartikeln, entsprechend Abstand ($l = r$) von Wand, nur als Näherung angesehen werden kann.

Würde man Partikel mit dem Radius ($r_2 \leq r$) im Abstand (l'/r) äquivalent einer Zylinderwand im selben Abstand setzen, so fielen dagegen auch die kleinstmöglichen relativen Nachbarpartikelabstände ($l'/r = 1 + r_2/r$) noch in den prinzipiell zulässigen Bereich von Wandabständen der Faxenschen Formeln [25] bis [27]. Je kleiner das Radienverhältnis (r_2/r), um so eher wird man in der Tat die Umgebung einer größeren Partikel (r) mit einem Schwarm kleinerer (r_2) im relativen Abstand (l'/r) äquivalent der Umgebung mit einer Kreiszyylinderfläche ansehen können, auf welcher die nächsten dieser kleineren Nachbarpartikel angeordnet sind. Die Gleichsetzung von Partikelabstand mit Wandabstand und hieraus resultierende Formel und Gültigkeitsgrenze hat aber auch für gleichgroße Nachbarpartikel wegen der ihren Einfluß abschwächenden Lücken als Anhaltswert eine gewisse Bedeutung (siehe unten zu Gl. [35] ff.).

Wie die Burgerssche Formel (s. u. [28]) gilt die hier vorgeschlagene nur für kleine Re -Zahlen der Kugelumströmung bis ca. 0,3 bis 1, im Stokes- bis Oseenschen Bereich, und sie ist nur für äquiradiale Partikel (gemäß Abb. 2) ursprünglich begründet. Im Unterschied zu jener taucht jedoch ein Einfluß der Partikelgröße auf, sofern die Re -Zahl merklich von Einfluß ist. In dem Maße freilich, wie bei kleineren Partikelabständen ($2l/r$) die höheren Potenzen von (r/l) im Faxenschen Faktor (F_{Fos}) Gl. [13] an Bedeutung gewinnen, treten die Unterschiede der Faktoren F_{Fos} für verschiedene Re -Zahlen bzw. Partikelgrößen bei gegebenen Abständen ($2l/r$) bzw. Konzentrationen relativ zurück, da sie nur durch das Glied mit der Funktion L von ($Re/4$) (l/r) und der 1. Potenz von (r/l) bedingt sind.

Eine experimentelle Prüfung der Formel Gl. [27] war noch nicht möglich. Ein Vergleich mit den Angaben von C. N. Davies (1947) nach Burgers theoretischen und

Steinours experimentellen Werten (siehe Abschn. 1.0) zeigt jedoch, daß unsere Formel mit den nur für höhere Konzentrationen vorliegenden experimentellen Werten größenordnungsmäßig übereinstimmt. Bei sehr hohen Konzentrationen steigen die Versuchswerte (ab ca. 23 Vol. % deutlich) stärker mit der Konzentration an. Das ist für die ja eigentlich nur den Widerstand einer einzigen Packungsschicht bedeutenden theoretischen Werte der Gl. [27] zu erwarten.

Bei kleineren Konzentrationen sagt die Gl. [27], namentlich im Fall der kleinen Re -Zahlen, d. h. kleinen Partikeldurchmesser, weit höhere Hemmungen der Fallbewegung voraus als die Burgerssche Theorie. Eine Auseinandersetzung mit dieser soll hier nicht erfolgen. Ausgangspunkt ist, nach der kurzen Darstellung von C. N. Davies, eine Betrachtung über das Widerspiel zwischen dem, was (Abschn. 0) oben als „Wolkenfalleffekt“ gekennzeichnet wurde, und der in abgeschlossenen Gefäß erforderlichen „Ausgleichsströmung“, von welcher in späteren Betrachtungen noch die Rede sein soll. Im Endeffekt wird jedenfalls eine Aussage für die Bewegung behauptet, die eingangs als „schwarmweise Sedimentation“ durch das Fluidum bei mangelnder Fluidumsverdrängung bezeichnet wurde.

Es seien hier nur die Endformeln gegenübergestellt. Burgers kam, im Vergleich mit der Stokesschen Fallgeschwindigkeit (w_{fst}) der einzelnen Partikel, zu einer gehemmten (w_{fBu}) des Schwarmes nach der Gleichung

$$w_{fBu} = w_{fst} \frac{1}{1 + 6,875 \frac{V_P}{V_S}} \quad [28]$$

Die dieser gegenüberzustellende Formel finden wir aus Gl. [27], wenn wir in den Ausdruck Gl. [13] für den Faxen-Oseenschen Faktor (F_{Fos}) an Stelle von (r/l) die Volumenkonzentration (V_P/V_S) einführen.

Es sollte ein mittlerer Nachbarpartikelabstand ($2l$) gleichwertig sein dem in F_{Fos} auftretenden Abstand (l) einer glatten Wand. Bei einer Partikelzahlkonzentration (n) im Volumen (V_S) der Suspension ist das gesamte Partikelvolumen (V_P)

$$V_P = n V_S \frac{4\pi}{3} \cdot r^3 \quad [29]$$

Andererseits ist das Suspensionsvolumen auch durch das Gesamtvolumen der Würfel um alle ($n V_S$)-Partikel mit einer Kantenlänge je gleich dem Partikelabstand ($l' = 2l$) aus-

zudrücken

$$V_S = n V_S l'^3 = n V_S (2l)^3. \quad [30]$$

Division der Gl. [29] und [30] ergibt

$$\frac{r}{l'} = \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^{1/3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} = \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^{1/3} 0,62; \quad [31]$$

$$\frac{r}{l} = \frac{r}{l'} 2 = \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^{1/3} 1,24. \quad [32]$$

Betrachten wir zuerst die Gültigkeitsgrenzen nach Faxens Ungl. [9a] im Licht dieser Umdeutung:

Aus der dritten Bedingung folgt die maximale Volumenkonzentration, auf welche die umgedeutete Formel Gl. [27] prinzipiell noch angewendet werden darf:

$$\left(\frac{r}{l} \right)^6 = \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^2 1,24^6 = \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^2 3,64 \ll 1,$$

$$\text{also etwa } \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^2 3,64 \leq 0,02 \quad [33]$$

$$\left(\frac{V_P}{V_S} \right) \leq \left(\frac{0,02}{3,64} \right)^{1/2} = 0,0741. \quad [34]$$

Je nachdem, wie tief man unterhalb 1 sonst die Schranke für $(r/l)^6$ wählt, erhält man noch höhere „zulässige obere Volumenkonzentrationen“, deren Werte im Experiment noch zu erproben wären. Sie sind mit den Schranken für $(r/l)^6$ in Tab. 1 aufgeführt, welche außerdem die zugehörigen Werte der Radien-Abstand-Verhältnisse der Partikel zur Zylinderwand bzw. zu Nachbarpartikeln enthält (6):

Tabelle 1

$r/l \leq$	0,0521	0,675	0,765	0,892	1
$(r/l)^6 \leq$	0,02	0,1	0,2	0,5	1
$\frac{V_P}{V_S} \leq$	$\left(\frac{0,02}{3,64} \right)^{1/2}$	$\left(\frac{0,1}{3,64} \right)^{1/2}$	$\left(\frac{0,2}{3,64} \right)^{1/2}$	$\left(\frac{0,5}{3,64} \right)^{1/2}$	$\left(\frac{1}{3,64} \right)^{1/2}$
$\frac{V_P}{V_S} \leq$	0,0741	0,1655	0,234	0,370	0,524
in Vol.					
$\% \leq$	7,41%	16,55%	23,4%	37,0%	52,4%
$r/l' \leq$	0,026	0,337	0,382	0,446	0,5

Tab. 1.: Höchstwerte der Volumenkonzentration für Gültigkeit der Faxenschen Formel in verschiedener Auslegung der Forderung $(r/l)^6 = (V_P/V_S)^2 3,64 \ll 1$ und zugehörige Radien-Abstand-Verhältnisse (r/l) der Partikel zur Zylinderwand bzw. $(r/l') = (r/l) (1/2)$ zu Nachbarpartikeln, vgl. Abb. 2.

Hätten (vgl. oben) (7) Partikel erst im näheren Abstand ($l' = l$) gleichstarken Einfluß auf den Umströmungswiderstand wie eine Zylinderwand im Abstand (l), so gälte dagegen statt Gl. [32]:

$$\frac{r}{l} = \frac{r}{l'} = \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^{1/3} 0,62 \quad [35]$$

und statt Ungl. [33]

$$\left(\frac{r}{l} \right)^6 = \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^2 0,62^6 = \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^2 0,057 \ll 1,$$

$$\text{also etwa } \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^2 0,057 \leq 0,02 \quad [36]$$

$$\left(\frac{V_P}{V_S} \right) \leq \left(\frac{0,02}{0,057} \right)^{1/2} = 0,592. \quad [37]$$

Diese Grenze liegt schon über der Volumenkonzentration maximaler kubischer Packung von Kugeln, welche gegeben ist durch

$$l' = 2r, \text{ d. h. mit Gl. [31]} \quad [38]$$

$$\frac{V_P}{V_S} = 0,5^3 \frac{4\pi}{3} = \frac{\pi}{6} = 0,524. \quad [39]$$

Aus der zweiten Bedingung [9a] folgt eine von Re abhängige obere Grenze von (r/l) bzw. von (V_P/V_S)

$$\frac{Re}{4} \left(\frac{r}{l} \right)^3 = \frac{Re}{4} \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^{2/3} 1,24^3 = \frac{Re}{4} \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^{2/3} 1,536 \ll 1,$$

also etwa

$$\frac{Re}{4} \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^{2/3} 1,536 \leq 0,02 \text{ oder } \leq 0,1, \quad [40]$$

den ersten beiden Spalten der Tab. 1 entsprechend. Damit hat man „zulässige Konzentrationen“

$$\frac{V_P}{V_S} \leq \left(\frac{0,02}{1,536} \frac{4}{Re} \right)^{3/2} = 0,00148 \left(\frac{4}{Re} \right)^{3/2}$$

oder

$$\leq \left(\frac{0,1}{1,536} \frac{4}{Re} \right)^{3/2} = 0,0166 \left(\frac{4}{Re} \right)^{3/2}. \quad [41]$$

Je kleiner Re , um so größer ist diese obere Grenze. Im Höchstfall kann man wegen der ersten Bedingung [9a] etwa rechnen mit:

$$Re \ll 4, Re \leq 0,4. \quad [42]$$

Das ergibt mindeste obere Grenzen (mit $Re \leq 0,4$)

$$\frac{V_P}{V_S} > 0,00148 \cdot 10^{3/2} = 0,0467 \text{ oder} \quad [43]$$

$$\leq 0,0166 \cdot 10^{3/2} = 0,524, \quad [44]$$

von denen die höhere mit der Volumenerfüllung dichtester kubischer Kugelpackung zusammenfällt, während die niedrigere anderseits eine engere Schranke für obere zulässige Volumenkonzentrationen setzte: 4,67 statt 7,41 Vol.-%. Bereits mit $Re \leq 0,2$ wird auch diese, der ersten Spalte der Tab. 1 entsprechende Schranke jedoch von der 2. Bedingung [9a] übertroffen.

Setzen wir schließlich Gl. [32] in die Gl. [13] und [27] ein, so erhalten wir die Faxensche Fallgeschwindigkeit als hypothetische Schwarmfallgeschwindigkeit der parallel fallenden äquiradialen Partikel [45]:

$$w_{f_{Fax}} = w_{f_{Os}} \left\{ \left(1 + \frac{3}{16} Re \right) \left[\left(1 - \frac{3}{16} Re \right) - \frac{r}{l} L \left[\frac{Re}{4} \frac{l}{r} \right] + 2,09 \left(\frac{r}{l} \right)^3 - 0,95 \left(\frac{r}{l} \right)^5 + \dots \right] \right. \\ \left. = w_{f_{Os}} \left\{ \left(1 + \frac{3}{16} Re \right) \left[\left(1 - \frac{3}{16} Re \right) - 1,24 \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^{1/3} L \left[\frac{Re}{4} \left(\frac{V_S}{V_P} \right)^{1/3} \frac{1}{1,24} \right] + 4 \frac{V_P}{V_S} - 2,78 \left(\frac{V_P}{V_S} \right)^{5/3} + \dots \right] \right\} \quad [45]$$

Für die Funktion $L \left[\frac{Re}{4} \left(\frac{V_S}{V_P} \right)^{1/3} \left(1/1,24 \right) \right]$ von Re und $\left(\frac{V_S}{V_P} \right)$ vgl. die Tab. 2 nach W. Möller.

Tabelle 2

$\frac{Re}{4} \frac{l}{r}$	0	0,5	1	2	5
$L \left[\frac{Re}{4} \frac{l}{r} \right]$	2,104	1,76	1,48	1,04	0,46

Tab. 2: Zur Reynolds-Zahl im Faxenschen Wand-einfluß auf Oseensche Kugelumströmung. – Werte der Funktion $L[Re/4] (l/r)$ von $(Re/4) (l/r)$, des Faktors der 1. Potenz von (r/l) in der Potenzreihe nach Potenzen von (r/l) des Faxenschen Wand-einflußfaktors, nach Berechnung durch Emersleben (s. bei W. Möller, 1938). In der Umdeutung des Zylinderwand- auf Nachbarpartikeleinfluß gleichgroßer Nachbarkugeln im Abstand $l' = 2l$ (vgl. Abb. 2) ist $(r/l) = (V_P/V_S)^{1/3} 1,24$; somit das Argument $(Re/4) (V_S/V_P)^{1/3} (1/1,24)$. In Re der Einzelkugelumströmung, $Re = (2r \cdot w) (\eta_M/\rho_M)$, mit der Viskosität (η_M) und Dichte (ρ_M) des partikel-freien Suspensionsmediums, ist in erster Näherung für w die Strömungsgeschwindigkeit einzusetzen, welche sich bei Fehlen der Wand bzw. der Nachbarpartikel bei gleicher Krafteinwirkung auf die betrachtete Partikel $(2r)$ einstellen würde; speziell bei Schwerkrafteinwirkung die Einzelpartikelfallgeschwindigkeit (w_f) nach Oseen bzw. im Fall sehr kleiner Re -Zahlen nach Stokes.

Es ist zu beachten, daß die Burgerssche Schwarmfallgeschwindigkeit sich auf die Stokessche Partikelfallgeschwindigkeit (w_{fSt}) bezieht, die Faxensche dagegen allgemeiner auf die Oseensche (w_{fOs}) einzelner Partikel. Bei Re -Zahlen $\ll 16/3$, wo $w_{fOs} \rightarrow w_{fSt}$, werden der erste Faktor in der geschweiften Klammer und das erste Glied im zweiten Faktor der Korrektur gleich 1. Bei größeren Re -Zahlen $< 16/3$ kompensieren sich die Einflüsse der Glieder $+$ und $-(3/16) Re$ in den beiden Faktoren annähernd. Zum Vergleich des Verlaufes der Funktion nach Gl. [45] mit derjenigen der Burgerschen Gl. [28] sind nur die weiteren Glieder im zweiten Faktor beachtenswert (8).

Die hier vorgeschlagene Theorie einer Partikel-Schwarm-Sedimentation durch das Fluidum hindurch berücksichtigt nur die Hemmungen auf die Umströmung des Fluidums um die einzelnen Partikel, soweit sie von den seitlich parallel fallenden Nachbarn ausgehen. Noch nicht berücksichtigt sind Effekte der gegenseitigen Beeinflussung der lokalen Umströmungsfelder, die von den

oberhalb und unterhalb zugleich und gleich rasch fallenden Nachbarn ausgehen. Hier sollte die Boden- und Decken-Einflußtheorie nach Ladenburg (1907) und eine zur Faxenschen Verallgemeinerung analoge Erweiterung helfen können. Auch ist noch nicht streng auf den Unterschied eines Wand-einflusses von relativ zum Fluidum ruhender oder mitbewegter Wand geachtet (9). Eine weitere, rechnerisch sukzessive Verbesserungsmöglichkeit der Theorie ist durch Berücksichtigung erhöhter Viskosität (η_M) und Dichte (ρ_M) des „Mediums“ mit Einsetzen mittlerer Werte (η_S) und (ρ_S) der Suspension, sowie verminderter Geschwindigkeit (w) in der Re -Zahl gegeben (vgl. Tab. 2, Unterschrift).

Anmerkungen zu Abschnitt 1

1. Die Verbesserung der Stokesschen Theorie durch Oseen brachte in der Verwendung von Trägheitsgliedern der Stokes-Navierschen Differentialgleichungen eine Vernachlässigung des Haftens des Fluidums an der Kugeloberfläche (vgl. A. Sommerfeld, Mechanik). Von S. Goldstein (1929) wurde (nach W. Möller, 1938) „die Lösung der Oseenschen Differentialgleichung in bezug auf die Randbedingungen exakt“ durchgeführt, wobei er an Stelle Gl. [3] auf der rechten Seite als Faktor von $\psi_{St} = 24/Re$ eine alternierende Reihenentwicklung nach Potenzen von Re erhalt:

$$\psi_{Go} = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re - \frac{19}{1280} Re^2 + \frac{71}{20480} Re^3 - \dots \right).$$

Dies liefert jedoch bis $Re \approx 1,2$ keine merklich niedrigeren Widerstandswerte als ψ_{Os} , d. h. praktisch keine bessere Annäherung an den empirischen Verlauf ψ vs. Re . Auf den Wand-einfluß scheint die Goldsteinsche Verbesserung noch nicht übertragen worden zu sein.

2. Es ist aus W. Möllers Darstellung der Faxenschen Wand-einflußtheorie nicht zu entnehmen, ob A. Sommerfelds Kritik an der Oseenschen Näherung (vgl. Anm. 1) wegen einer noch geduldeten Vereinfachung in berücksichtigten Trägheitsgliedern auch auf Faxens Ansatz zutrifft. In der Originalarbeit von Ladenburg fehlt in der hingeschriebenen allgemeinen Lösung der Stokesschen Differentialgleichungen ein ortsunabhängiges Glied für die Komponente der Strömungsgeschwindigkeit in Bewegungsrichtung der Kugel. Das entspricht Randbedingungen im Unendlichen und an Kugeloberfläche, die im Widerspruch stehen mit der angenommenen Bindung des Koordinatensystems an die Kugel. Für die superponierte Reflexionsströmung wird eine analog widerspruchsvolle Randbedingung an der Zylinderwand angeschlossen. Die Konsequenzen dieser Widersprüche für die Rechnungen des Autors sind aus deren nur auszugsweiser Wiedergabe nicht ohne weiteres zu erkennen.

3. Die Abweichung zwischen ψ_{Os}^* und ψ_{Os} beträgt $\psi_{Os}^* = \psi_{Os} (1 + 0,00035)$ bei $Re = 0,1$ und $\psi_{Os}^* = \psi_{Os} (1 + 0,035)$ bei $Re = 1$.

4. Die Korrektur von Ladenburg lautet, mit der von Faxen gegebenen Berichtigung des Zahlenfaktors auf den Wert 2,104,

$$\psi_{La} = \frac{24}{Re} \left(1 + 2,104 \frac{r}{l} \right).$$

5. W. Möller (1938) faßte den Wandeinfluß als Korrektur der nach Faxen modifizierten Oseenschen Formel Gl. [10] auf, also ψ_{Fax}

$$[1] \quad \psi_{Fax} = \psi_{Os}^* \frac{1 - (3/16) Re}{\left(1 - \frac{3}{16} Re \right) - \frac{r}{l} L \left(\frac{Re l}{4 r} \right) + 2,09 \left(\frac{r}{l} \right)^3 - 0,95 \left(\frac{r}{l} \right)^5 + \dots}$$

und definierte einen Korrekturfaktor

$$FF_{Os}^* = \frac{\psi_{Fax}}{\psi_{Os}^*}$$

zur Widerstandszahl ψ_{Os}^* , wobei FF_{Os}^* / F_{Os}

$$[2] \quad \frac{FF_{Os}^*}{F_{Os}} = \frac{\psi_{Os}}{\psi_{Os}^*} = \left(1 + \frac{3}{16} Re \right) \left(1 - \frac{3}{16} Re \right) = 1 - \left(\frac{3}{16} Re \right)^2.$$

Es ist z. B., vgl. Anm. 3, $\frac{FF_{Os}^*}{F_{Os}} = 1 - 0,0352$ bei $Re = 1$, und $= 1 - 0,000352$ bei $Re = 0,1$.

6. Wie man der Formel Gl. [9] entnimmt, sind Glieder mit höheren als der 5. Potenz von (r/l) seitens Faxen vernachlässigt. Ob für Radien-Abstand-Verhältnisse, deren 6. Potenz $(r/l)^6$ nicht $\ll 1$ ist, noch eine Fortsetzung der Reihenentwicklung nach Potenzen von (r/l) lohnte und möglich wäre, kann erst Einblick in die Originalarbeit von Faxen entscheiden. Da bei Umdeutung auf Volumenkonzentrationen die Vernachlässigung der oberhalb und unterhalb befindlichen Nachbarpartikel schwerer wiegt (s. u.) als Vernachlässigung der höheren Potenzen von (r/l) bzw. von (V_P/V_S) in der Reihenentwicklung, ist in Übereinstimmung mit dem Vergleich mit Steinours (Abschn. 1.0 erwähnten) Versuchsergebnissen für die Faxensche Schwarmfallgeschwindigkeit vorerst praktisch mit einer oberen Gültigkeitsgrenze von ca. 23 Vol.-% zu rechnen.

7. Die Wahrheit dürfte dazwischen liegen. Beachtet man die Rotationssymmetrie des Wandeinflusses eines Zylinders um die Kugel, welche schon Ladenburg für die Berechnungsansätze der Hemmung auf die Umströmung (d. h. auf die Ausweichströmung, vgl. J. L. v. Eichborn, 1955, III) nutzte, so kann man noch folgendes feststellen.

Für ein „ebenes Umströmungsfeld“, das sich als Schnitt der Anordnung zweier Nachbarkugeln um die betrachtete ergibt (Abb. 2), ist zweifelloser Abstand l' der Schnittkreise voneinander äquivalent dem Abstand $l = l'/2$ der Spur einer mitten zwischen zwei Kugeln bzw. Kreise gesetzten glatten Wand. Überträgt man dieses Strömungsfeld zurück direkt ins Räumliche, so hat man drei benachbarte, zur Zeichenebene und zur Strömungsrichtung senkrechte Kreiszylinder, von denen die beiden äußeren, zur Erhaltung des Strömungsfeldes um den inneren durch zwei mitten dazwischen gelegene (relativ zum Fluidum ruhende) glatte Wände ersetzt werden könnten. Nimmt man das ebene Strömungsfeld dagegen als Schnitt durch die Achse eines rotationssymmetrischen räumlichen Strömungsfeldes, so hat man als solches die Anordnung eines gemeinsam mit der Kugel umströmten Wulstringes um diese, nicht die eines Ringes von Nachbarpartikeln. Es ist dieser Wulstring, der durch eine Zylinderwand im halben Ab-

stand des Ringes ersetzt werden kann und umgekehrt die Wand ersetzen kann.

Denkt man sich den Wulst in einzelne Partikel unseres Partikelschwarmes bzw. einer Packungsschicht des Schwarmes vom gegenseitigen Abstand $l' = 2l$ aufgelöst, so ist in Schnittebenen, die durch die Achse des Ringes in Richtungen der Lücken zwischen diesen Partikeln gelegt werden, das Umströmungsfeld um die mittlere Kugel weniger gestört als durch den Wulstring. Merkliche Störungen sind in diesen Ebenen nur von Partikeln des zweitnächsten, im Abstand $2l'$ und weiter entfernter Partikelringe der ganzen Packungs-

schicht zu erwarten. Man wird also Nachbarpartikeln im Abstand $l'/r = 2l/r$ geringeren Einfluß als einer glatten Wand (die relativ zum Fluidum ruht) im Abstand l/r , aber stärkeren Einfluß als einer solchen Wand im Abstand $2l/r$ zuzuschreiben haben.

8. Nach den Überlegungen (Anm. 7), daß ein Ring von parallel fallenden Partikeln im Abstand l'/r nicht ganz so stark hemmenden Einfluß wie eine (relativ zum Fluidum ruhende) Zylinderwand im Abstand $l/r = (1/2) (l'/r)$ haben sollte, weil ein solcher Ring im Gegensatz zu einem exakt äquivalenten, parallel fallenden Wulstring in Schnittebenen durch die Lücken nur verminderte Störungen der Ausweichströmung bringen dürfte, sollte Formel Gl. [45] eine obere Grenze des Einflusses der Volumenerfüllung (V_P/V_S) in der Horizontalebene der betrachteten Kugel ergeben. Eine untere Grenze wäre dann durch eine Gl. [45a] gegeben, die aus Gl. [27] folgt, wenn man dort Gl. [35] für r/l einsetzt, statt Gl. [32]. Die Zahlenfaktoren bei den Potenzen von (V_P/V_S) werden dann bzw. 0,62, 0,5 und 0,087 statt 1,24, 4 und 2,78; d. h. $0,62 \cdot 2$, $0,5 \cdot 2^3$, $0,087 \cdot 2^5$. Der Einfluß der höheren Potenzen von (V_P/V_S) in Formel Gl. [45] ist demnach relativ zu hoch, da deren Zahlenfaktoren relativ stärker erhöht werden als der Faktor der $(1/3)$ ten Potenz von (V_P/V_S) bzw. 1. Potenz von (l/r) , wenn man die Beziehung $2l/r = l'/r$ benutzt, statt einfach $l/r = l'/r$ anzusetzen. Das bedeutet: je höher die Konzentration, um so stärker eine Abweichung des Faktors FF_{Os} vom richtigen Korrekturfaktor.

Da die Zusatzglieder im Nenner hinter der 1. Potenz von (l/r) bzw. $(1/3)$. Potenz von (V_P/V_S) abwechselnde Vorzeichen haben, ist im Mittel nicht eine ständig verstärkte Abweichung in einer Richtung (zu klein oder zu groß) zu erwarten. Immerhin ist der Faktor der $(5/3)$. Potenz von (V_P/V_S) am meisten (im Verhältnis $2,78 : 0,087 = 2^5 : 1 = 32 : 1$) erhöht. Das läßt den Schluß zu, daß wegen des negativen Vorzeichens von 2,78 $(V_P/V_S)^{5/3}$ der Faktor FF_{Os} bei hohen Konzentrationen zu groß, also ψ_{Fax} auch zu groß und w_{Fax} zu klein herauskommen. Andererseits war gefunden: FF_{Os} und ψ_{Fax} zu klein für eine Vielzahl von Partikelschichten, da nur Störung durch Nachbarn im selben Horizont der Suspensionssäule berücksichtigt (vgl. Anm. 6).

Die theoretischen Fehler der Formel Gl. [45] (a) infolge der Lücken im Ring der Nachbarpartikel um die betrachtete Partikel und (b) infolge der bloßen Berücksichtigung der Nachbarn in derselben Ebene

quer zur Strömungsrichtung verstärken sich jedenfalls nicht, ohne daß vorerst gesagt werden kann, ob sie größenordnungsmäßig vergleichbar sind und einander annähernd aufheben. Jedenfalls sind beide Fehler um so größer, je höher die Konzentration (V_P/V_S).

9. Vgl. z. B. (Anm. 2) die Unklarheiten der Randbedingungen bei Ladenburg, Schlepp- und Fallversuche sind bei Wandeinfluß mit Strömungs- und Windkanalversuchen nicht, wie sonst üblich, als gleichwertig zu betrachten.

*Vorläufige Schlußbemerkung zur
„Zähigkeitskohäsion“ von Suspensionen
und Bedeutung ihrer Rheologie für zer-
störungsfreie Strukturuntersuchungen an
Aerosolen*

Vorstehende Abschnitte 0 und 1.0 bis 1.4 sind ausgeführte Teile eines umfassenderen Entwurfes: Über Sedimentationsströmungen von Rauchen und Nebeln.

Die Betrachtungen sind in der Regel übertragbar auf flüssige Fluida („inkompressible Flüssigkeiten“) als Suspensionsmedia, für die sich praktisch nur insoweit andere Erscheinungen ergeben, wie quantitativ die Dichtedifferenz zwischen Partikel und Medium häufig geringer und andererseits die kinematischen Zähigkeiten (η_M/ρ_M) in der Regel geringer sind als in gasförmigen Fluida („kompressiblen Flüssigkeiten“). Der Unterschied der Kompressibilität spielt im Bereich der zähigkeitsbestimmten Strömungen keine wesentliche Rolle.

Die Ausführung der weiteren Planung mußte vom Verf. aus äußeren Gründen vorläufig zurückgestellt werden. Der Fortgang ist in Abschn. 0 angedeutet. Er soll sich befassen mit:

Schwarmweiser Sedimentation von Partikeln ohne Fluidumsverdrängung (einschließend schwarmweise Sedimentation in „unendlich hohem Zylinder“ und „ideale“ Sedimentation „in sich“) – Rolle der Sedimentationsbewegung für den statischen Auftrieb in einer Suspension – Schwarm sedimentationsströmung mit Fluidumsverdrängung (einschließend die U-Rohr-Strömung als Beispiel) – Schwarm sedimentations-schlupf bei der Fluidumsverdrängung – Schwarm-schlupfgeschwindigkeit bei Fluidumsverdrängung (mit der Hypothese ihrer Gleichsetzung mit der Schwarm-fallgeschwindigkeit und einer Zusatzhypothese zur Relativgeschwindigkeit zwischen Partikeln und „losem Suspensionsmedium“, die zu Aussagen über den Querschnittsanteil des „gebundenen Suspensionsmediums“ bei Mitnahme von Fluidum durch den sedimentierenden Schwarm führen) – Einfluß von Drosselung, Boden-druck, Partikelablagerung bei der U-Rohr-Strömung – Umschichtströmung von Suspension und Fluidum im abgeschlossenen Gefäß (die als Schwarm sedimentation mit Fluidumsverdrängung im Kreislauf innerhalb des Gefäßes behandelt werden kann) – „Realer“ Sedimentation „in sich“ (unter Entmischungserscheinungen) und Frage der Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze von multidispersen Suspensionen – Wolkensedimentation – Strömung geladener Wolken unter Einfluß

elektrischen Feldes („elektrischem Wind“) – Freien Wolken- und Schwarmströmungen in geschlossenem Gefäß unter Winddruck und -sog.

Alle mit diesen Stichworten angedeuteten Erscheinungen sind charakterisiert durch den zähigkeitsbestimmten gegenseitigen Einfluß der durch äußere Kräfte veranlaßten Bewegung von Partikeln in ihrem Suspensionsmedium, wobei die äußeren Kräfte primär entweder* (Schwerkraft, Zentrifugalkraft, elektrische Feldkraft) auf die Partikel oder („Wind“) auf das Suspensionsmedium einwirken. Die gegenseitige Mitnahme der Partikel und ihres Mediums rufen in den Suspensionen eine scheinbare „Kohäsion“ hervor. Diese verleiht im Fall der gasförmigen Fluida als Medien, welche solche Kohäsion in sich selbst nicht besitzen, dem Verhalten der Nebel und Rauche eine besondere Eigentümlichkeit, die man als die der „Zähigkeitskohäsion“ kennzeichnen kann; denn sie ist beschränkt auf Relativströmungsgeschwindigkeiten zwischen Partikeln und Medium im Bereich zähigkeitsbestimmter Beziehung zwischen Bewegungswiderstand und Geschwindigkeit.

Nach größeren Suspensionen hin verliert sie ihre Bedeutung in dem Maße, wie bei großen Massen oder großen Beschleunigungen (infolge von Zentrifugalwirkung bei Umlenkung der Strömung z. B.) die Strömungsgeschwindigkeit der Sedimentationsbewegung in den Bereich trägheitsbestimmter Beziehung zwischen Bewegungswiderstand und Geschwindigkeit übergeht (vgl. Übersichten: J. L. von Eichborn, 1955, III, IV). Nach feineren Partikeln hin verliert sie ihre auffallende Bedeutung in dem Maße, wie bei äußeren Kräften, die auf die Partikel wirken, deren Arbeit zum Zurücklegen eines Sedimentationsweges von der Länge des Partikeldurchmessers klein wird gegenüber der molekularen thermischen Energie kT , womit auch dieser Sedimentationsweg klein wird gegenüber dem gleichzeitigen Brownschen Verschiebungsweg (vgl. J. L. von Eichborn, 1955, VI).

Nach Ansicht des Verf. wird es notwendig, in Ergänzung anderer, z. B. auf Abscheidungsverfahren der Partikel aus ihrem Medium gegründeter Aerosolmeßmethoden, Methoden „zerstörungsfreier Untersuchung“ von Aerosolen auf ihre Struktur im „ungestörten Lösungszustand der Partikel“ auf die „Rheologie der Aerosole“ zu gründen, zumal da selbst die optischen Methoden nicht frei vom Verdacht zerstörender Eingriffe sind.

Solche rheologischen Methoden setzen eine verbesserte Beherrschung der Theorie, der Erzeugung und experimentellen physikalischen Untersuchung konzentrierter Aerosole aus gegebenen stofflichen Komponenten voraus. Hierüber sollen andernorts etwas nähere Ausführungen folgen. Theoretische Untersuchungen über die Erscheinungen der abstandsbedingten gegenseitigen Mitnahme von suspendierten Partikeln in Abhängigkeit von deren Abmessungen, Konzentration, sowie von stofflicher Zusammensetzung von Partikeln und Medium bei Strömungsvorgängen in und von Suspensionen, die mit auf Grund dieser analysierenden Überlegungen angelegten Experimenten zu verbinden sind, bilden einen Beitrag zu dieser Rheologie von Suspensionen in Gasen. Anknüpfend an die Schwarmfallgeschwindigkeitsformeln in Abschn. 1.4 soll in einer getrennten Mitteilung deren Folge zunächst für die Theorie der Zähigkeit von Suspensionen, speziell für Aerosole, soweit sie im Stokes-Oseenschen Gesetz auftritt, untersucht werden. Hierzu sind inzwischen neue Beiträge von P. G. W. Hawksley und von G. J. Kynsch (1954) über Relativbewegung zwischen Partikeln und Fluidum bzw. über effektive Zähigkeit von Suspensionen heranzuziehen.

Weiterhin kann auch die Theorie und Messung der Abhängigkeit der Koagulation bei gegebener Ausgangskonzentration und Beweglichkeitsradius der Partikel in Abhängigkeit von stofflichen Zusammensetzungen der Partikel und der Gas- und Dampf-Phase vermutlich Grundlage einer zerstörungsfreien Untersuchungsmethode werden. Dabei würden die bisher wenig beachteten Unterschiede zwischen Wirkungskradius (Aktionsradius, früher Attraktionsradius) (A) und der gewöhnlich nur erfaßten, vom Verf. Beweglichkeitsradius (r) einer Partikel genannten Kennlänge unter Kontrolle kommen. Im Anschluß an die frühere Mitt. IV (1955) soll hierüber und über andere aktuelle Koagulationsaufgaben der Aerosolkunde in Mitteilungen: Koagulationsprobleme bei Aerosolen und Aerosolpartikeln getrennt eingegangen werden.

Zusammenfassung

Eine umfassendere Behandlung der Bewegungen „ganzer Suspensionen“ unter äußeren Kräften, insbesondere ihrer Sedimentation (unter Schwerkraft im einfachsten Fall), einleitend, werden Typen von „Sedimentationsströmungen“ besprochen. Kennzeichnend für sie ist die gegenseitige Mitnahme von Suspensionsmedium und suspendierten Partikeln. Diese setzt jedoch Möglichkeit der Verdrängung oder einer Ausweichströmung des fluiden (flüssigen oder gasförmigen) Medium um die

ganze „Wolke“ voraus. Andernfalls tritt die relative (Sedimentations- oder andere) Bewegung zwischen Partikeln und Medium beherrschend in Erscheinung, die ohnehin nicht verschwindet, vielmehr der Gesamtbewegung unterlagert bleibt.

Je dichter benachbart die Partikel, um so mehr ist der Widerstand dieser Relativbewegung vermehrt gegenüber dem Bewegungswiderstand einer einzelnen Partikel, der bei Zähigkeitsbestimmtem Charakter der Umströmung durch die Stokesche Formel gegeben ist. Diese Formel gilt streng nur für gegenüber dem Partikelradius „unendlich großem“ Abstand von weiteren Fremdkörpern im Fluidum oder es begrenzenden Wänden. Die bei endlich großem Abstand-Radius-Verhältnis einer Zylinderwand aufgestellten Zusatzfaktoren zur Stokeschen, allgemeiner zur Oseenschen Widerstandsformel nach Ladenburg bzw. Faxen werden Ausgang einer neuen Theorie des experimentell bei kleinen und mittleren Konzentrationen noch nicht untersuchten Bewegungswiderstandes bzw. der Fallgeschwindigkeit von Partikelschwärmen. Die neue Formel beansprucht auch für hohe Konzentrationen Geltung im Unterschied zu einer Formel nach Burgers, enthält im Unterschied zu dieser auch indirekt die Partikelgröße neben der bloßen Volumenkonzentration bzw. dem Radius-Abstand-Verhältnis als Variable.

Als die im weiteren Plan zu besprechenden Erscheinungen verbindend ist die „Zähigkeitskohäsion“ solcher Partikelhäufungen in Gasen anzusehen, deren Brownsche Bewegung gegenüber ihrer Fallbewegung vernachlässigbar ist, ohne daß diese ihnen bereits eine gewisse Dauerhaftigkeit zu nehmen braucht. Es wird die Erarbeitung zerstörungsfreier rheologischer Untersuchungsverfahren solcher Suspensionen mit Rücksicht auf praktische Aerosol- und Feinstaub-Probleme empfohlen.

Schrifttum

- Barth, W., Chem. Ing. Techn. **26**, 29 (1954).
Brinkmann, H. C., Appl. sci. Res. A **1**, 27 (1947); **81** (1948).
Brötz, W., Chem. Ing. Techn. **24**, 60 (1952).
Burgers, J. M., Nederl. Akad. Wetensch. Proc. **44**, 9, 1045 (1941); **44**, 10, 1177 (1941); **45**, 1, 9 (1942); **45**, 2, 126 (1942).
Davies, C. N., Sympos. Particle Size Analysis (London 1947); Suppl. Trans. Inst. Chem. Eng. **25** (1947).
v. Eichborn, J. L. (1954 W. K., I, II; 1955 III, IV, VI, VII), s. Fußnote *) z. Überschrift.
Faxen, H., Ark. mat. astron. fys. **17**, 1 (1923); s. a. (für zwei parallele ebene Wände) Ann. Phys. (Leipzig) **68**, 89 (1922).
Goldstein, S., Proc. Soc. (London) (A) **123**, 216 (1929).
Hawksley, P. G. W., Sympos. Physics of Particle Size Analysis (Nottingham 1954) Suppl. No. 3 Brit. J. Appl. Physics **1954**.
Kießkalt, S., in Fortschr. Verf. techn. **1952/53** (Weinheim/Bergstr. 1954).
Kynsch, G. J., in Sympos. Physics of Particle Size Analysis (Nottingham 1954), s. b. Hawksley.
Ladenburg, R., Ann. Phys. (4) **23**, 447 (1907).
Lorentz, H. A., (1896) zit. von Ladenburg (1907), in Abhandl. theor. Physik **1**, S. 23 ff. (Leipzig 1906).
Meldau, R., Handb. Staubtechn. **2** (Düsseldorf 1953).
Möller, W., Physik. Z. **39**, 57 (1938).
Oseen, C. W. (1913), s. in Neuere Methoden und Ergebn. d. Hydrodynamik (Leipzig 1927).
Sommerfeld, A., Vorl. theor. Physik, Mechanik d. deformierbaren Medien (Leipzig 1945).

Stokes, G. G., *Cambr. Phil. Soc.* 8 (1943), zit. von Ladenburg (1907).
 Tollert, H., *Chem. Ing. Techn.* 26, 141, 270 (1954).
 Verschoor, H., *Appl. sci. Res.* (1951).

Diskussion

W. Meskat (Leverkusen): Vom Vortragenden wird vorgeschlagen, die Partikelradien aus Zähigkeitsmessungen zu ermitteln. Ich möchte in diesem Zusammenhang nur auf die Schwierigkeiten hinweisen, die der Viskositätsmessung von Nebeln bzw. Aerosolen entgegenstehen.

A. Jordy (Bad Godesberg): Der Vortragende führte eben aus, daß die Sedimentation von Nebeln durch Licht-einwirkung stark beschleunigt wird, und daß die dabei auftretende Koagulation abhängig ist von dem zufälligen Zusammentreffen zweier Nebeltröpfchen. Es ist bekannt, daß zur Erzeugung von künstlichem Regen lichtempfindliche Salze zerstäubt werden. Besteht ein Zusammenhang zwischen der Lichtempfindlichkeit dieses Salzes und der Beschleunigung der Sedimentation von Nebeln vielleicht auf Grund dabei auftretender Oberflächenreaktionen?

Für die Niederschlagung Silikose verursachender Stäube in Bergwerken sind früher in Essen nicht nur salzhaltige Nebel, sondern auch netzmittelhaltige Nebel und zum Teil salzhaltige und netzmittelhaltige Nebel mit Erfolg verwendet worden.

F. H. Müller (Marburg) Die Auswirkung des Lichtdrucks ist wohl quantitativ schon diskutiert worden. Für die Beurteilung der Dinge wäre es zweckmäßig, einmal die zahlenmäßigen Verhältnisse von Partikelgröße zu den mittleren Partikelabständen und zur mittleren freien Weglänge vor Augen zu haben.

Schlußwort: J. L. v. Eichborn (Karlsruhe):

Zu Meskat: Der Verf. dankt dem Geschäftsführer der Dtsch. Rheologen-Vereinigung für die Einladung, über das in Theorie oder Experiment in deren Rahmen oder bisher wohl überhaupt kaum behandelte Gebiet der Viskosität von Aerosolen zu sprechen. Die Überlegungen wurden durch experimentelle Beobachtungen nahegelegt (vgl. J. L. v. Eichborn, W. K., I, II, 1954) und fanden in Hinblick auf die fraglich gewordene Struktur der nächsten Umgebung von Aerosolpartikeln „im Lösungszustand“ Beachtung, wozu auf Vortr. von A. Goetz (Pasadena/Calif.) auf 4. Schwebstofftechn. Arbeitstagung und II. Aerosolkongr. (Mainz bzw. Münster/Westf. 1955), s. u. a. Ber. in *Kolloid-Z.* i. Ersch., verwiesen sei. Auch bei Lösungen und Suspensionen in Flüssigkeiten haben „Anomalien der Viskosität“ oft und überraschend auf Struktureigentümlichkeiten und Eigenschaften des Gelösten in Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel gedient, für welche es wenig andere experimentelle Zugänge gibt.

Nach A. Goetz³ (s. o.) Erfahrungen wurde der Verf. andererseits bereits darauf hingewiesen, daß bereits in „homogenen“ Gasen und Gasgemischen sich die zwischenmolekularen Kräfte, in Abweichungen von der kinetischen Theorie der Viskosität primitiver („idealer“) Gase, nicht nur auffällig kundtun, sondern an exakte Viskositätsmessungen der selbst reinen gasförmigen Lösungsmittel der Aerosole erhebliche experimentelle Anforderungen stellten. Nach Auffassung des Verf. wäre mit der in die Gesetze Zähigkeitsbestimmter Sedimentationsbewegung von Kugeln eingehenden Viskosität zu beginnen und ihre relative Änderung bei Ersetzen eines bestimmten Gases bzw. Gas-Dampf-Gemisches

durch mit diesem als Gasphase erzeugten, definierten Test-Aerosolen systematisch zu untersuchen. Damit wäre am nächsten der Anschluß an die Faxensche Theorie hergestellt.

Zu Jordy: 1. Über die vom Verf. entdeckte, auch mit künstlichem (sichtbaren) Licht reproduzierte (s. J. L. v. Eichborn, IV, 1955, neben W. K. I, II, 1954) Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze von Nebelsäulen mit der Beleuchtungsstärke gibt es nur erst verschiedene Arbeitshypothesen. Leider war eine weitere Bearbeitung aus Mangel an Forschungsmitteln dafür nicht mehr möglich. Derzeit hält der Verf. die Hypothese für nützlich, daß etwa eine Photooxydation oder sonstige photochemische Reaktion an der Tröpfchenoberfläche oder an dort adsorbierten Molekülen der Gasphase zu einer verstärkten Löslichkeit von Bestandteilen der Gasphase – es handelte sich um Nebel nichtwäßriger Flüssigkeiten in Luft, die neben CO_2 und H_2O und den Dämpfen der Tröpfchen und solche anderer organischer Flüssigkeiten enthalten haben dürfte – in der Tröpfchenflüssigkeit und damit zu zusätzlicher Kondensation der zugehörigen Dämpfe und Wachstum der Tröpfchen geführt hat. Ein ähnlicher Mechanismus wird z. B. für die Wirkung von SO_2 auf Wassernebel-Bildung bzw. Wasserkondensationskern-Wachstum unter Mitwirkung einer Photooxydation adsorbierter SO_2 -Moleküle zu SO_3 in der Literatur angenommen. Er könnte die dem Verf. von A. Goetz (s. o.) mitgeteilte tägliche verstärkte Sedimentation bei Sonnenschein von Sonnenaufgang bis Mittag bewirken, die am Zivilisations-Aerosol von Los Angeles beobachtet wird. Es muß jedenfalls ein recht allgemeiner Vorgang vorliegen, da die Erscheinung an chemisch so verschiedenen Nebeln wie Tabaknebel („Rauch“), Dieselöl- und einem Pflanzenschutz-Schwingfeuer-Nebel gefunden wurde. An chemisch einfachen Nebeln konnte sie noch nicht untersucht werden, auch noch nicht an Rauchen (mit Feststoff-Partikeln). Insoweit spielt also „Lichtempfindlichkeit“ von Kondensationskernen bzw. an ihnen adsorbierten Molekülen vermutlich eine Rolle.

Soviel dem Verf. bekannt, wird aber die „Regen“ oder vielmehr zunächst „Hagel“ aus wasserdampfübersättigter Luft auslösende Wirkung von Halogensilbersalzen auf deren mit Wassereis isomorphen Gitterbau zurückgeführt, so daß die Lichtempfindlichkeit dieser Kondensationskerne zufällige Begleiteigenschaft wäre.

2. Die Staubbekämpfung in Bergwerken mittels versprühten oder vernebelten Salzwassers zielt auf eine Bindung des sonst aufwirbelbaren Staubes an Wänden und Boden der Stollen durch dort entstehende hygroscopische Salzkruste. Netzmittel sollen hierbei auch hydrophoben Staub besser einbinden. Bei Bekämpfung des schwebenden Staubes in der Luft haben sie nach Kenntnis des Verf. keine praktische und auch kaum theoretische Bedeutung, da diese Bekämpfung hauptsächlich eine Sache des gegenseitigen Treffens der Partikel ist, welche von der Treffwahrscheinlichkeit und, wo die Bedeutung der Brownischen Bewegung bei größeren Partikeln zurücktritt, von staubströmungsphysikalischen Gesetzen abhängt. Da man bei Aerosolen in der Regel bei jedem „Treffen“ mit Koagulation rechnen kann, so hat auch Salzzusatz zu Nebelwasser für diese keine unmittelbare Bedeutung. Gleichwohl sind in Berücksichtigung des Mitwirkens der Gasphase auf die effektiven „Aktions-“ und „Beweglichkeits-Radien“ der Aerosolpartikel für „Treffen“ bzw. für Relativbewegung zum Gasmedium noch wichtige theoretische Fragen ganz offen. Veränderungen der optischen Eigenschaften von Kohlenstaubaerosol in Gegenwart von Salzwassernebel wurden z. B. von H. Cauer [in

Staublungenerkrankungen her. Jötten, Klosterkötter, Pfefferkorn, Bd. 2 (Darmstadt 1954)] berichtet und diskutiert.

Zu F. H. Müller: 1. Der Lichteffect auf die Sedimentation von Nebel (s. vorstehend zu Jordy) ist mit dem Effect eines „Lichtdruckes“ nicht zu erklären. Der erstgenannte ist, so wie er vom Verf. beobachtet wurde, ein „transversaler“ Effect, der Lichtdruck wirkt „longitudinal“ (in Richtung der Lichtfortpflanzung).

2. Der Verf. gab eine Skizze zur Anschauung der Größenverhältnisse der 3 genannten Längengrößen in Abb. 1 und 3 zu IV. 1955. Im Anschluß hieran sei wegen der Brownschen Bewegung, als wichtigster von dem Verhältnis (mittlere Freie Weglänge/Partikelradius), und zwar durch den Diffusionskoeffizienten abhängenden Erscheinung im Verhältnis zur Sedimentationsbewegung auf VI, 1956 verwiesen. Zu Radien-Abstand-Verhältnissen vgl. in Tab. 1 dieses Aufsatzes die Bedeutung bestimmter Volumenkonzentrationen.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch die **Priorität**. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2-6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der **deutlich** (Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H. Müller, Marburg/L., Calvinstraße 14.

Herausgeber und Verlag

Aus dem Fritz Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Kristallisation von Flüssigkeiten in begrenzt quellbaren Gelen

Von Gerhard Kanig

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1956)

W. Kuhn und Mitarbeiter zeigten in einigen Arbeiten (1), (2), (3), (4), daß Flüssigkeiten, die in begrenzt quellbaren Gelen kristallisiert sind, eine beachtliche Schmelzpunktserniedrigung aufweisen können. Sie führen diesen Effect auf die Kleinheit der Kriställchen zurück, die durch die Größe der Maschen des im Gel vorliegenden räumlichen Netzes bedingt ist.

Wir benutzten als Gelsubstanz ein mit 2,5 Mol-% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol und ließen dieses bis zur Sättigung in flüssigem Naphthalin 14 Tage lang quellen, wobei das Naphthalin mehrmals erneuert wurde. Das gequollene Gel enthielt dann 56,5 Gew.-% Naphthalin.

Die erstarrte Probe wurde zunächst dilatometrisch untersucht; dabei zeigte die spezifische Volumen-Temperatur-Kurve (Abb. 1), die im Laufe von vier Tagen gemessen wurde, innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 0,1^\circ$ keine Schmelzpunktserniedrigung an (normaler Schmelzpunkt des Naphthalins $80,5^\circ\text{C}$). Diese Messung wurde ein zweites Mal wiederholt (s. Kreuzchen in

Abb. 1). Ihre durchhängende Form ähnelt Kurven, wie man sie bei stark verunreinigten Substanzen erhält (5). Eine Röntgenaufnahme einer unzerkleinerten Probe zeigte überraschenderweise keine Ringe, wie man sie beim Vorhandensein von vielen kleinen ungeordneten Kriställchen eigentlich erwarten könnte, sondern ring-

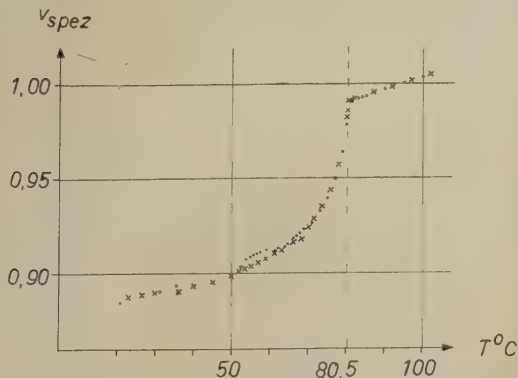


Abb. 1. Spezifische Volumen-Temperatur-Kurve von in einem räumlichen Netzwerk (mit 2,5 Mol-% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol) kristallisiertem Naphthalin



Abb. 2. Elektronenmikroskopische Abbildung eines räumlichen Netzwerkes (mit 2,5 Mol-% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol) in kristallisiertem Naphthalin

förmig angeordnete Einzelreflexe, wie man sie bei relativ grobkörnigen Konglomeraten erhält. Eine nach einem Abdruckverfahren hergestellte elektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 2) gibt deutlich eine grobe Struktur wieder, die auf die miteinander verwachsenen Naphthalinkriställchen zurückgeführt werden kann; die feine Struktur läßt aber erst die Maschen des räumlichen Netzes erkennen. Es kann daraus geschlossen werden, daß die wachsenden Kriställchen sich nicht durch die Maschen behindern lassen, sondern einfach um die Maschenfäden herumwachsen und so um ein Vielfaches größer werden, als die Maschen weit sind; dabei werden auch Maschen zerrissen. Die Maschenfäden haben eine Dicke von ca. 40 μ , das Netz liegt also im kristallinen Naphthalin nicht in molekularer Verteilung vor.

Es kann leicht gezeigt werden, daß auch für ein durch ein engmaschiges Raumnetz gewachsenes Kriställchen eine Schmelzpunktserniedrigung erwartet werden kann. Diese ist darauf zurückzuführen, daß das Kriställchen durch das eingewachsene Netz eine sehr große Grenzfläche bekommen hat. Stellt man sich ein idealisiertes Raumnetz vor, das in kubischer Anordnung eine gleichmäßige Maschenweite von m zeigt und dessen Maschenfäden einen Durchmesser von f haben, so ergibt sich für ein in diesem Netz erstarrtes Kriställchen eine Schmelzpunktserniedrigung von

$$\Delta T = \frac{T_0 \cdot \sigma}{l_{\text{Schm.}}} \cdot \frac{4 v''}{m(f+2)}$$

T_0 = normaler Schmelzpunkt in $^{\circ}\text{K}$
 σ = spez. Grenzflächenarbeit des kristallinen Stoffes

$l_{\text{Schm.}}$ = spezifische Schmelzwärme
 v'' = spezifisches Volumen der kristallinen Substanz.

Da die Abb. 2 Maschenweiten aller Größen erkennen läßt, läßt sich der kontinuierliche Verlauf der spezifischen Volumen-Temperatur-Kurve bis zum normalen Schmelzpunkt dadurch erklären, daß bei niedrigen Temperaturen zunächst die kristallinen Bereiche in den engsten Maschen aufschmelzen und mit steigender Temperatur diejenigen in immer größeren Maschen folgen. Am normalen Schmelzpunkt schließlich schmelzen die Bereiche in den Maschengrößen auf, die praktisch überhaupt keine Schmelzpunktserniedrigung mehr herbeiführen. — Eine ausführliche Arbeit folgt demnächst.

Für wertvolle Anregungen und Diskussionen möchte ich Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter vielmals danken.

Fräulein Dr. D'Ans danke ich für die elektronenmikroskopische Aufnahme.

Schrifttum

- 1) Kuhn, W., *Angew. Chemie* **66**, 487 (1954).
- 2) Kuhn, W. und H. Majer, Vorpublikation für Internationales Symposium für makromolekulare Chemie (Turin 1954).
- 3) Kuhn, W. und H. Majer, *Z. phys. Chem.* **3**, 330 (1955).
- 4) Kuhn, W., E. Peterli und H. Majer, *J. Pol. Sci.* **16**, 539 (1955).
- 5) Tammann, G., *Aggregatzustände*, S. 83 (Leipzig 1923).

Aus dem textilchemischen Laboratorium der Fa. Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld

Zur Hydratbildung von Polyglykolätherlösungen anomaler Zähigkeit

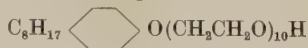
Von M. Rösch

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 8. März 1956)

Boedeker (1) zeigte im Jahre 1941 den Zähigkeitsverlauf wässriger Lösungen eines Alkylphenoles, mit 10–12 Äthylenoxydgruppen veräthert, in Abhängigkeit von der Konzentration. Dieser Viskositätsverlauf zeigte ein Maximum für bestimmte mittlere Konzentrationen, im vorliegenden Fall von 60 Raumteilen Polyglykoläther zu 40 Raumteilen Wasser. Die Erscheinung wurde durch das Zusammenwirken von Solvatation und Immobilisierung des Lösungswassers erklärt.

In grober Approximation, d. h. wenn man das spezifische Gewicht des Polyglykoläthers und des Wassers bei Raumtemperatur vernachlässigt, den Polyglykoläther mit dem Molekulargewicht der Formel



veranschlagt und das obige Beispiel Boedekers hinsichtlich der Frage durchrechnet, wieviel Moleküle Wasser auf 1 Molekül Glykolätherderivat bzw. auch auf 1 O-Atom, im optimalen Gelzustand¹⁾ kommen, so ergibt sich für das erstgenannte Verhältnis die Zahl 23,7, für das zweitgenannte die Zahl 2,15. Auf 1 Molekül Polyglykoläther treffen also rund 24 Moleküle Wasser, auf 1 Sauerstoffatom dieses Körpers treffen im Fall des Viskositätsmaximums der wässrigen Lösungen rund

2,2 Moleküle Wasser. Insbesondere die letztere Zahl erscheint plausibel, wenn man sich weiter vorstellt, daß in diesen Gelen die je 2 Moleküle Wasser pro O-Atom der Polyäthylenoxydkette zur Ausbildung von zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken durch Nebenvalenzkräfte (Dipolkräfte- und H-Brücken) dienen.

Es wurden Anhaltspunkte dafür gefunden, daß das Verhältnis von 2 Molekülen Wasser pro O-Atom im Zähigkeitsmaximum der wässrigen Lösungen von Polyglykolätherderivaten ein annähernd konstantes ist.

Bei Ansatz von wässrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen des Decylalkohols, mit 3, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 15 und 20 Mol Äthylenoxyd veräthert, ergaben sich nach recht einfacher visueller und manueller Beurteilung die in der Tabelle verzeichneten Wasser/O-Atom-Verhältnisse.

Decylalkohol	Gew.-% ca.	H ₂ O/Molekül ca.	H ₂ O/O-Atom ca.
mit 3 Äthylen-	70	7	1,8
„ 5 oxyd-	65	11	1,9
„ 7 gruppen	50	25	3,2
„ 9 „	55	25	2,5
„ 10 „	55–60	22	2,0
„ 11 „	60	23	2,0
„ 13 „	65	21	1,5
„ 15 „	45	57	3,6
„ 20 „	50	55	2,6

¹⁾ Optimaler Gelzustand deshalb, weil hier das Zähigkeitsmaximum mit einer ausgesprochenen Gelbildung zusammenfällt.

Bis auf einige Anomalien, welche teils auf die Primitivität der Untersuchungsmethode, teils aber auch auf den andernorts mitzuteilenden Modifikationswechsel der Polyglykoläther zurückgeführt werden können, ist eine relativ gute Konstanz der Wasser/O-Atomverhältnisse abzulesen. Der Durchschnitt der mitgeteilten nicht exakten Werte beläuft sich auf 2,3 und stimmt damit recht gut mit dem aus dem Beispiel von Boedeker errechneten Wert von rund 2,2 überein.

Untersuchungen auf exakterer Grundlage müssen die Verhältnisse eingehender klar legen, als dies hier geschehen kann.

Man darf sich wahrscheinlich nicht vorstellen, jedes O-Atom binde 2 Wassermoleküle. Man muß berücksichtigen, daß die in unmittelbarer Nachbarschaft des hydrophoben Molekülrestes befindlichen O-Atome möglicherweise nicht die gleichen Bindungskräfte zur Ausbildung von H-Brücken aufweisen als die weiter von ihm entfernten. Nimmt man mit Wurzschnitt (2) an, daß rund ein Drittel der O-Atome in den hier beschriebenen Körpern in wässriger Lösung „oxoniert“ wird, so kann man sich eine fortschreitend stärkere Binde-

kraft der O-Atome vom Innern der Molekülkette gegen das Ende hin denken oder eine Beanspruchung lediglich des äußeren Drittels der O-Atome, während die inneren zwei Drittel O-Atome nicht beansprucht werden können. Letztere Vorstellung würde insbesondere den Gedanken der Bipolarität amphipatischer Moleküle, z. B. der ionaktiven Waschrohstoffe, auch bei den polyoxäthylierten Substanzen hervorheben und denjenigen an eine über eine längere Kette verteilte Wasserlöslichkeit zurückdrängen.

Eine Sonderstellung wird man bei derartigen Überlegungen den endständigen OH-Gruppen einräumen müssen. Sofern sie sich nicht gegeneinander binden, wird ihnen gegenüber Wassermolekülen eine größere Bindungskraft zukommen als den in den Ketten befindlichen Äthersauerstoffatomen (aktiv und passiv hydrophile Gruppen).

Schrifttum

- 1) Boedeker, Kolloid-Z. **94**, 161-163 (1941).
- 2) Wurzschnitt, Fres. Z. analyt. Chem. **130**, 105-185 (1950).

Aus dem textilchemischen Laboratorium der Fa. Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld

Feinstrukturprobleme an monosubstituierten Polyglykoläthern

Von M. Rösch

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. März 1956)

Monosubstituierte Polyglykoläther haben als Wasch- und Emulgiermittel in den letzten Jahrzehnten in der Technik steigende Bedeutung erlangt. Ein vertieftes Eindringen in ihre Feinstruktur ist geeignet, weit-

gehendes Verständnis ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens zu vermitteln.

Normalerweise wird man die Polyäthlenoxydkette in diesen Verbindungen in Zickzackstruktur annehmen,

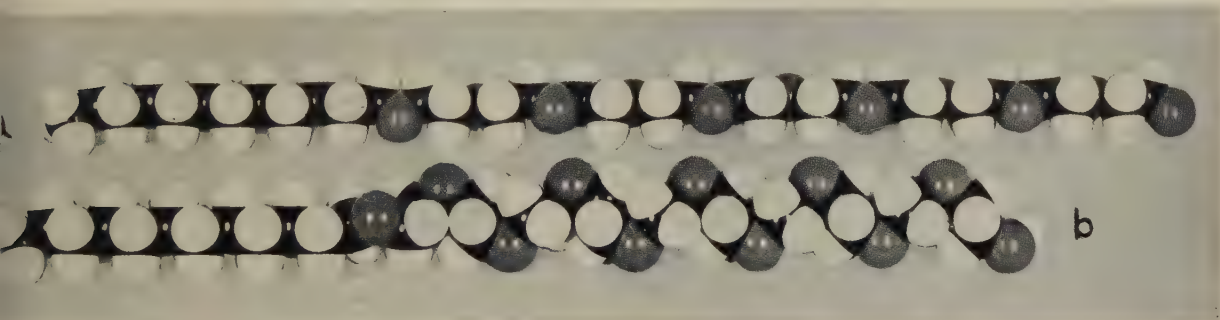


Abb. 1. Erklärung s. Text

jedoch wies erstmalig Staudinger (1) an Polyäthlenoxyddiacetaten auf die Möglichkeit hin, daß auch eine Anordnung der Äthlenoxydgruppen in einer gewissen Mäanderform möglich sein muß, und Sauter (2) konnte auf Grund röntgenologischer Untersuchungen hochmolekularer Polyäthlenoxyde eindringlicher darauf hinweisen, daß deren Elementarkörper nur bei Annahme einer Mäanderstruktur der ihn translatorisch durchziehenden Polyäthlenoxydketten erklärbar sei.

Eine Konstruktion von Polyäthlenoxydketten mit Hilfe der Briegleb-Stuartschen Kalottenmodelle zeigt, daß es, ausgehend von der Zickzackstruktur, mehrere Möglichkeiten zum Aufbau anders gearteter Hauptvalenzketten gibt.

Abb. 1 zeigt im Molekül *a* die Ansicht des Dodecylalkohols, mit 10 Äthlenoxydgruppen veräthert, in Zickzackstruktur. Verbindungen dieser Art liegen in zahlreichen derzeit im Handel befindlichen Wasch- und Emulgiermitteln vor, allerdings nicht in chemischer Reinheit. Auffallend ist die im Verhältnis zur Fettalkoholkette bedeutend längere Polyäthlenoxydkette. Die Form *b* in der Abb. 1 zeigt aber schon eine Möglichkeit des gleichen Individuums, welche eine Kontraktion der Äthlenoxydkette um ca. 2 Äthlenoxydeinheiten, also um rund 20%, ergab. Nach den Angaben Sauters beträgt der Zuwachs einer Äthlenoxydkette je Äthlenoxydgruppe bei Annahme der Mäanderstruktur 2,17 Å. Kiessig (3) fand ein Inkrement pro

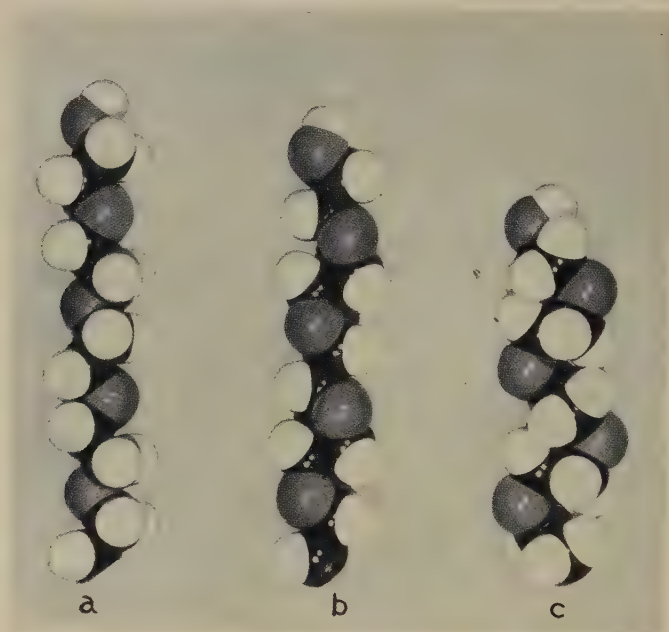


Abb. 2. Erklärung s. Text



Abb. 3. Erklärung s. Text

Äthylenoxydgruppe von 1,96 Å. Eigene Untersuchungen bestätigen den Durchschnitt dieser beiden Werte. Nimmt man diesen sowie eine Konstruktion der Zickzackkette des Polyäthylenoxyds nach den geltenden Atomradien, Kernabständen und Valenzwinkeln als Grundlage, so erhält man ca. 2 Å für die Mäandergruppe gegen 3,4 Å für die Zickzackstruktur des Äthylenoxyds in der Hauptvalenzkette von Polyäthylenoxydverbindungen. Hieraus folgt eine Verkürzung der Zickzackkette um rund 43% bei ihrer Kontraktion zur Mäanderkette.

Abb. 2 zeigt, lediglich als Beispiel, links wiederum die Zickzackpolyäthylenoxydkette, diesmal von 5 Äthylenoxydeinheiten, in der Aufsicht (Form a). Nach unten hin ist die Kette offen gelassen. Man muß sich hier die Fettsäurekette oder dergl. angeschlossen denken. Die beiden anderen Modelle b und c sind gleichfalls aus 5 Äthylenoxydeinheiten aufgebaut und weisen bereits Verkürzungen der Zickzackkette auf. Form b mag ausgeschieden werden, da sie alle 5 O-Atome einseitig trägt. Man darf annehmen, daß diese Form „in vivo“ nicht existenzfähig ist, da eine Kettenkontraktion, welche letzten Endes auf die Restvalenzkräfte der O-Atome zurückzuführen ist, sich nur raumsymmetrisch verifizieren läßt. Legt man die Kette der Form b nämlich „auf den Rücken“, d. h. dreht man sie um 180° um ihre Längsachse, so trägt sie „auf dem Bauch“ nur Wasserstoffatome, und die O-Atome sind größtenteils verdeckt. Außerdem bringt Form b fast keine Kettenverkürzung mit sich gegenüber der Zickzackform a. Dies tut Form c aber schon in merklichem Maße, und zwar liefert sie eine Kontraktion von etwa einer Äthylenoxydgruppe. Das sind etwa 20% Verkürzung, und dies entspricht den Verhältnissen der Abb. 1.

Abb. 3 zeigt jedoch in Form b eine Polyäthylenoxydkette aus 5 Einheiten, welche gegenüber der daneben liegenden Zickzackform a eine Kettenkontraktion um rund 2 Äthylenoxydeinheiten lieferte, somit also der oben errechneten Verkürzung von 43% gut entspricht. Es handelt sich hierbei um die von Sauter konstruierte Mäanderform, von welcher die fast regelmäßigen Fünfecke, die sich bei der Mäanderstruktur bilden, zueinander gewinkelt stehen, die freie Drehbarkeit der C-C-Bindungen also beansprucht ist, die Hauptvalenzkette jedoch nicht schraubenförmig gedreht ist, wie Sauter dies bei seiner eigenen Konstruktion verlangte. Führt man eine solche spiralförmige Drehung noch aus (das Modell

ist auf ebener Unterlage nicht gut haltbar), so ist eine Kettenkontraktion sogar um rund 50% zu konstatieren.

Die Mäanderform in ähnlicher Art, wie sie Sauter konstruiert hat, ist also an den Briegleb-Stuart-Kalotten verifizierbar und ihre Existenz „in vivo“ im Gegensatz zu einigen anderen gezeigten Modifikationen die wahrscheinlichste. Natürlich kann Form b in Abb. 3 nur approximativ gewertet werden.

Jedenfalls handelt es sich, da durch die O-Valenzkräfte verursacht, um eine Kettenkontraktion hohen Ordnungsgrades und nicht um eine beginnende Knäuelung in den Lösungen dieser Verbindungen. Zu dieser Annahme neigt Schöller (4). Die Mäanderstruktur tritt aber auch in der wasserfreien Form der entsprechenden Körper auf.

Die Überlegung, daß mindestens zwei verschiedene Formen von Polyäthylenoxydketten möglich sind, zieht naturgemäß Schlußfolgerungen bezüglich des Verhaltens der Derivate des Polyäthylenoxyds in chemischer und physikalischer Hinsicht nach sich. Daß die Auswirkungen dieser Schlußfolgerungen tatsächlich nachweisbar sind und sich ein kompliziertes Wechselspiel der einzelnen Molekülteile dabei ergibt, wird in gesonderten Arbeiten gezeigt werden.

Insbesondere die Abb. 3 ist geeignet, die Zusammendrängung der hydrophilen Molekülteile von nichtionogenen Wasch- und Emulgiermitteln deutlich zu demonstrieren, wodurch man der Vorstellung des bipolaren Aufbaues der Waschmittelmoleküle auch bei polyoxäthylierten Stoffen in Analogie zu den ionaktiven Waschmittelsubstanzen näherkommt. Geht man noch weiter und nimmt an, daß nur ein gewisser Bruchteil der O-Atome eines jeden nichtionogenen Waschmittelmoleküls sich am Lösevorgang beteiligt, so gelangt man zu räumlichen Ausdehnungen der wasserlöslichmachenden Gruppen des Moleküls, die in die Größenordnung derjenigen der ionisierten Gruppen anionaktiver Waschmittel reichen kann.

Schrifttum

- 1) Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Zellulose, S. 287-332 (Berlin 1932).
- 2) Sauter, Z. phys. Chem. **21**, 161-185 (1933).
- 3) Kiessig, Kolloid-Z. **98**, 213-221 (1942).
- 4) Schöller, Mell. Textilber. **36**, 603-607 (1955).

Aus dem Laboratorium für medizinische Physik an der Klinik für Z.M.K.-Krankheiten der Universität München
(Direktor: Prof. Dr. Dr. J. Heiss, Vorstand der Konservierenden Abteilung: Prof. Dr. Dr. M. Schug-Kösters)

Sensibilisierung von Membranelektroden zur Differenzierung von Alkaloiden

Von W. J. Mach

(Eingegangen am 25. März 1956)

Streng genommen mißt man mit der Glaselektrode nicht die Wasserstoffionen-Konzentration, sondern deren Aktivität. In der Praxis spielt das keine Rolle, denn meist interessiert ja nur die aktive Masse des Ions. An Ionenaustauschermembranen mit ausreichend hoher Festionen-Konzentration kann man durch Potentialmessung auch den Aktivitätskoeffizienten anderer Ionen als Wasserstoff bestimmen. Allgemein gesehen kann durch die unterschiedliche Beweglichkeit von Ionen im elektrischen Kraftfeld eines Festionengitters (z. B. eines Kationenaustauscher-Harzes) schnell und in einfacher Weise die Differenzierung verschiedenartig-

ster Elektrolyte durchgeführt werden. Die Differenzierung nimmt mit der Selektivität des Austauschharzes zu. Durch Abwandlung physikalisch-chemischer Eigenschaften des Festionengitters von Austauschharzen kann die Selektivität bereits schon bei der Harz-Synthese beeinflusst werden. Diese Art der Züchtung selektiver Harze scheidet leider für die Membranelektroden-Meßtechnik weitgehend aus, denn viele Harze lassen sich nicht in Membranform bringen oder aber haben eine zu geringe Stabilität in mechanischer und quellungsmäßiger Hinsicht. (Der kleinste, mikroskopische Riß macht bekanntlich jede Potentialmessung

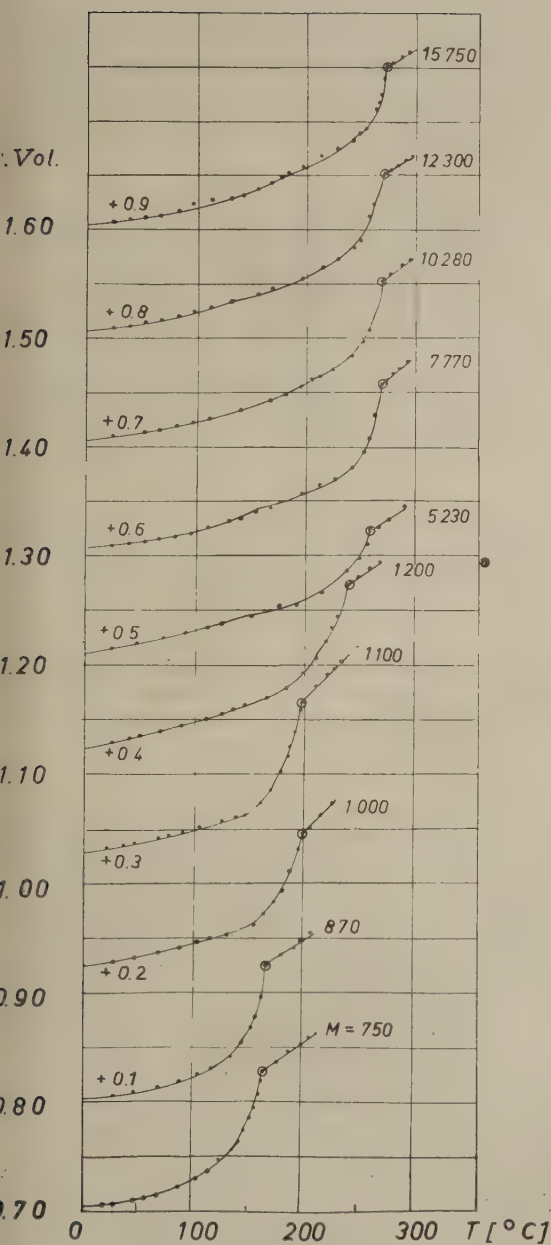


Abb. 1. Aufschmelzkurven der Fraktionen

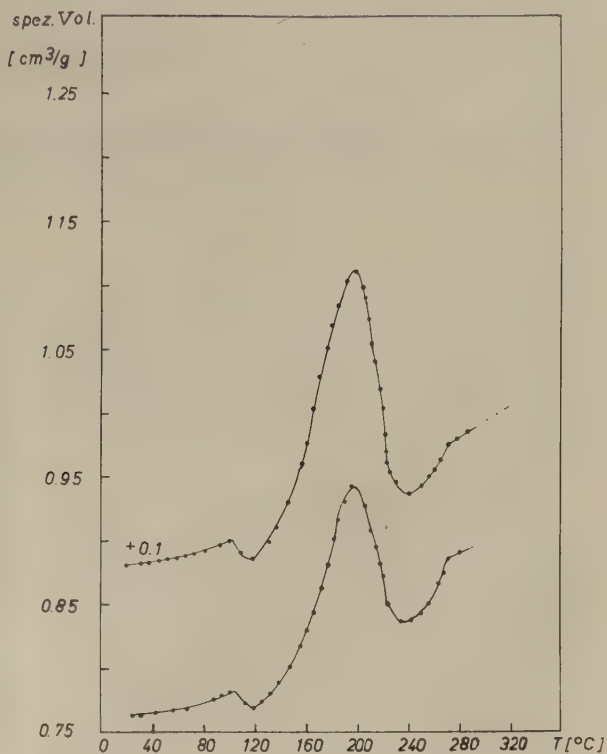


Abb. 2. V - T -Kurven, mit langsamer Erhitzungsgeschwindigkeit aufgenommen

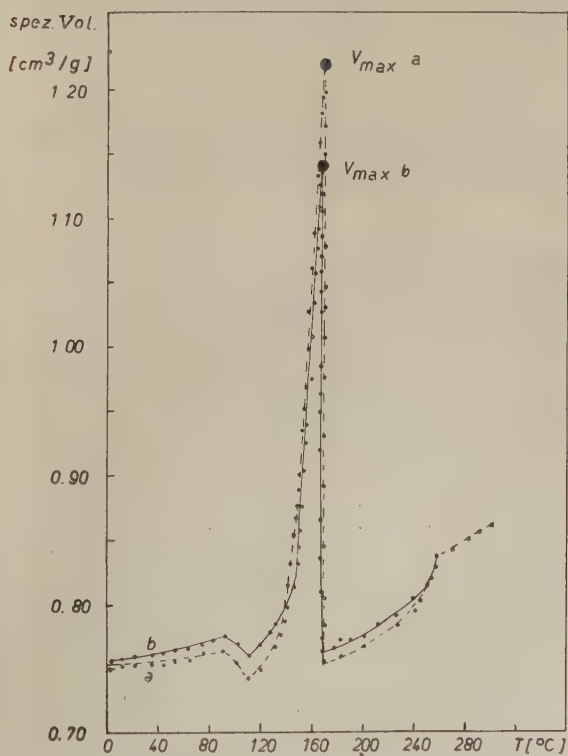


Abb. 3. V - T -Kurven, mit etwas schnellerer Erhitzungsgeschwindigkeit aufgenommen

Tagungsberichte

Vierte Schwebstofftechnische Arbeitstagung in Mainz am 29. und 30. September 1955

Von Joh. Ludw. v. Eichborn (z. Zt. Essen/Ruhr)

(Eingegangen am 15. Oktober / 10. Dezember 1955)

Allgemeines

Die zunehmende Bedeutung der Aerosolkunde wurde durch den in Anbetracht des im zweijährigen Abstand wieder einberufenen zweiten Aerosol-Kongresses, der in Münster kurze Zeit später folgte, guten Besuch auch dieses vierten Treffens der Arbeitsgemeinschaft (29. u. 30. 9. 55) deutlich, in der allmählich die aktiv an Aerosolfragen arbeitenden Gruppen immer vollständiger vertreten sind.

In der **Begrüßungsansprache** stellte der Leiter des gastgebenden I. Physikal. Inst. Univ. Mainz, Prof. Dr. H. Klumb, fest, das Interesse an hochdispersen Aerosolen (Partikel unter $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$) wüchse rascher als die Entwicklung ihrer Untersuchungsmethoden. So bringt z. B. das Elektronenmikroskop, das für die natürliche Struktur relativ weniger zerstörungsfrei (vgl. Abschn. 3) arbeitet als das alte Ultramikroskop, keinen bloßen Fortschritt. Es sind im Zunehmen zu beachten u. a. das Großstadt-Verkehrs-Aerosol (vgl. 4), das „Genußgift“-Aerosol, das Untertage-Aerosol, das kerntechnische Aerosol (vgl. 5), das biologische Aerosol (Bakterien und Viren). Als Gegenmaßnahme gegen deren unerwünschtes Vorkommen andererseits künstliche Gegen-aerosole (ein Beispiel im Großen: Zum Schutz von Flugzeugträgern bei Atomexplosionsversuchen im Ozean; Beispiel kleineren Maßstabes: Zum Schutz gegen „Schießschwaden“ und -staub im Untertagebergbau).

1. Herstellung künstlicher Aerosole

Nach H. Klumb macht die **Unterflüssigkeits-Ringspaldüsen-Vernebelung**, mittels Sichtmethodik, zur Herstellung möglichst äquidisperser Prüf-Aerosole (u. a. Paraffin-Rauche, Metall-Rauche) Fortschritte.

R. Leers-Leipzig erhob Einwände **zur Nebeldichte von Aerosolen** als Maß für Inhaliernebel aus Medikamentenlösungs-Verneblern, insbesondere dann, wenn die relativ langsam verdunstenden größeren Tröpfchen bei Prallflächen-Zerstäuben vor Inhalation aus dem Nebel ausgeschieden werden. Da diese Partikel volumenmäßig bis zum 600-fachen im Überschuß vorkommen, läßt ihre Erzeugung eine erhebliche scheinbare Nebelgewichtskonzentration

$$\left(\frac{\text{Gesamttröpfchengew.}}{\text{Nebelvolumen}} = \frac{\text{Flüssigkeitsgew.}}{\text{Zeit}} / \frac{\text{Luftvol.}}{\text{Zeit}} \right)$$

errechnen, aus der irrtümliche Schlüsse auf die als Tröpfchen im inhalierten Luftvolumen applizierte Medikamentengewichtskonzentration entstehen müssen. Die feineren Partikel verlieren einen großen Gewichtsanteil Lösungsmittel als Dampf. Das bringt eine (physiologisch u. U. bedenkliche) Temperatursenkung der (im Unterschied zum Dampf) nicht mehr ausgeatmeten Tröpfchen mit sich. Der Vorrat hat die Gewichtskonzentration unter vergleichbaren Zerstäubungsbedingungen in Abhängigkeit von Oberflächentension, Zähigkeit, Dampfdruck und Verdampfungswärme der Lösungen gemessen. Es gibt bemerkenswerte Ausnahmen von der Regel, daß niedrige Zähigkeit hohe Kon-

zentration erbringt. Er hat eine Formel über den Zusammenhang von Wärmeverbrauch, Temperatursenkung der Tröpfchen und entstehender Dampfdichte entwickelt, auch experimentell geprüft, welche aus dem meßbaren Temperaturabfall der zerstäubten Flüssigkeit auf die Dichte des Dampfes in der umgebenden Luft schließen läßt. Aus dieser und der Gesamtkonzentration vernebelter Flüssigkeit ist als Differenz die wahre Tröpfchengewichtskonzentration zu erhalten. Sie sagt aber nur etwas über Tröpfchen mit einer erhöhten Medikamentenkonzentration in ihnen gegenüber der Konzentrations-Ausgangslösung.

Frau S. Pfaff-Großmann-Mainz hat an den früher zur **Abhängigkeit der Ringspaldüsen-Zerstäubung von der Oberflächentension** benutzten Teraponlösungen zwischen den Kurven der (mit Stalagmometer bzw. mit Kapillarwellen gemessenen) „statischen“ bzw. dynamischen Oberflächentension als Funktion der Konzentration keine wesentliche Abweichung gefunden. (Anm. d. Ref.: Es dürfen die Stalagmometer-Werte bei langsamer diffundierenden oberflächenaktiven Substanzen vermutlich nicht als „wirklich statische“ genommen werden, doch waren diese Werte auch die für die Zerstäubungsvergleiche herangezogenen.)

R. Stoltzenberg-Hamburg führte eindrucksvolle Beispiele der von ihm entwickelten Patronen zur **Erzeugung farbiger Nebel** aus Farbstoffen vor. Sie gelingt, indem nach kurzem Anbrennen durch Zusätze zur Verhinderung oder Löschung von Flammen auch empfindliche organische Farbstoffe ohne thermische Zersetzung zu Verdampfung und Wieder-Kondensation gebracht werden. Zu Luftströmungsversuchen ist für gute Photographierbarkeit von Nebeln Beimengen von Makromolekülen zu empfehlen. Formaldehyddampf stabilisiert auch Wassernebel durch Filmbildung.

2. Meßmethoden

H. Klumb nannte aus den **laufenden Arbeiten seines Mainzer Institutes**: Das Entnahmegerät zur Abscheidung mit Zentrifugalbeschleunigungen bis zu 1000 g in Zentrifugenbechern. Die Thermostatenkammern für wärme-konvektionsstromfreie Ultramikroskopie von Aerosolpartikeln. Die Maschinenkühlung an Stelle CO_2 -Schneekühlung für die Temperaturgefälle-Nebelkammer zum Nachweis ionisierender Strahlung, insbesondere radioaktiver Aerosole, mit (+ 30 bis - 45)° C-Gefälle, Kernzählvolumen 1 bis 2 Liter statt 1 bis 2 cm³ in Geigerzählern, die für Anwendung im Freien robust herstellbar. Notwendig gewordene Entwicklung neuer, stabförmiger Lichtquellen hoher Flächenhelligkeit, hoher synchroner Lichtblitzfrequenz, mit gut paralleler Lichtbündelung zur Vermeidung störender Reflexe, zur Kinematographie der Nebelspuren. Die Zr-Oxyd-Bogenlampe in H_2 -Atmosphäre als zukünftige Lichtquelle höchster Leuchtdichte, Funkenbrenner als Lichtimpulsgeber aus notwendiger Entwicklung optischer Einrichtungen, um mit hoher und kurzfristiger Beleuchtungsintensität Aerosole zerstö-

rungsfrei untersuchen zu können, wobei sich eine gute Zusammenarbeit mit dem Lichttechnischen Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften der ost-zonalen Republik ergeben hat, mit dem Ziel, auch Partikel bis zu $0,1 \mu\text{m}$ Durchmesser hinab ultramikroskopisch erfassen zu können.

Weiterentwicklung des Zentrifugalwandelabscheiders mit Überlagerung von Feld aus 100 bis 1000 Volt Spannung an Zentraldraht als Aerosol-Massen-Spektrometer und andererseits als Kontroll- und Luftreinigungs-Filter mit parallel geschalteten, gut reinigbaren Röhren (Leistung ca. 1 Liter/min). Aus der Diskussion ging hervor, daß die Trennschärfe des Größenspektrums noch zu wünschen übrig läßt.

A. Goetz-Pasadena/Californien berichtete in seinem Vortrag nach Erwähnung der Zweifel an Erfäßbarkeit wahrer Partikel- bzw. Gas-Strukturen (hypothetischer „Aerogele“) mit bisherigen Abscheidemethoden ausführlicher über das besonders für Membranfilter geeignete „Konzentrometer“-Prinzip. Ohne mechanisch sichtende Änderung der Größenverteilung werden die praktisch nicht ausschleuderbaren feinen Partikel durch seitlichen Abzug des Suspensionsmediums mit zeitabhängiger Verringerung der genutzten Filterfläche in programmäßiger Konzentrierung längs des Filters auf diesem abgesetzt. In anschließender Untersuchung unterm Mikroskop soll aus etwaigen Abweichungen der Konzentrations- oder der Partikelgrößenverteilung auf Veränderungen geschlossen werden können, welchen die Partikel etwa als Folge ihrer Konzentrierung unterworfen wurden. (Bei Bakterien ergibt sich z. B. eine Abnahme ihrer Wachstumsgröße als Folge größerer Konzentration auf gegebenem Nährboden.) Die programmäßige Ausschaltung eines immer größeren Areals der Filtermembran wird durch Formgebung des Gefäßes erreicht, dessen eine Seitenwand die Membran einnimmt. Bei Aerosolfiltration wandert eine Sperrflüssigkeit hoch, bei Lyosolfiltration geschieht die Ausschaltung automatisch infolge Sinken des Flüssigkeitspiegels.

Neue Meßaufgaben, zugleich neue Untersuchungsmethoden bieten radioaktive Aerosole (s. 5).

3. Eigenschaften

A. Goetz-Pasadena stellte in seinem Vortrag ferner die Schlüsse auf die **Physikalische Chemie des „smog“** (= smoke + fog) der Zivilisationslandschaft um Los Angeles heraus, die aus physiologischen Erscheinungen zu ziehen sind. Als Folge der katalytisch wirkenden großen „Wandoberfläche“ hat man mit weit rascherem Ablauf aller denkbaren Gasreaktionen zwischen den vielerlei gas- und dampfförmigen Spurenstoffen im Aerosol zu rechnen. Hinzu kommen adsorptive und oberflächenchemische Effekte mit den Partikeln unter Konzentrierung von Spuren-Molekülen um und an die Partikeloberflächen. Stickoxyd-Gleichgewichte, Dämpfe und Nebel organischer Flüssigkeiten und ihre Oxydations-Reduktions-Gleichgewichte mit H_2O , CO_2 , CO und H spielen eine im einzelnen noch undurchsichtige Rolle. Die Partikel der an sich harmlosen Modifikation des Quarzsandes benachbarter Wüsten sind in den letzten 20 Jahren physiologisch aktiv geworden, aus den von ihnen früher bekannten „weißen Wolken“ ist zugleich ein „schwarzes Kissen“ geworden, in das man mit dem Flugzeug vor der Landung eintaucht. Die Reizerscheinungen sind deutlich korreliert dem jeweiligen Ausmaß von Industrie-Staubgas-Emission. Die im Gasanteil des Smog nachweisbaren Konzentrationen physiologisch reizender Beimengungen liegen größenordnungsmäßig weit (3 Zehnerpotenzen) unter der Reizschwelle.

Beachtlich ist die Erfahrung mit der Lebenssphäre im gewöhnlichen Schwebzustand von Bakterien-Partikeln, die sich auch infolge ihrer reproduzierbaren Größe, bei Abmessungen von $0,5$ bis $2 \mu\text{m}$ gut als Test-Aerosole empfehlen. Bei relativer Wasserfeuchte der Luft $< 75\%$ bleiben die auf dem Membranfilter abgeschiedenen Bakterien im relativ rascheren Luftstrom derselben Zusammensetzung, mit welcher sie vorher lebensfähig im Verdampfungs-Kondensations-Gleichgewicht standen, nicht mehr lebensfähig. (Abscherung einer in normaler relativer Eigenfallbewegung ausbildbaren „Aerogelstruktur“ um die Partikel solcher Größenordnung?) Gewisse Zusatzstoffe zur Luft ließen auch bei geringer Feuchte die Lebensfähigkeit im Saugluftstrom durch das Filter erhalten bleiben.

In der Diskussion wurden als Erfahrungen hierzu mitgeteilt, daß Reizkampfstoffe in Gegenwart von Staub oder Wassernebel anders wirken (Klumb), daß physiologische Wirkung von Aerosolen auf Tiere von der Strömungsart, ob laminar oder turbulent, im Einatmen abhängt (Herbst).

J. L. v. Eichborn-Göttingen, z. Zt. Essen, wies in Konsequenz der sich aus diesen und ähnlichen Erfahrungen ergebenden **Forderung nach neuen, zerstörungsfreien Aerosolstrukturuntersuchungsmethoden** auf die prinzipielle Abhängigkeit der Koagulation und des rheologischen Verhaltens konzentrierter Aerosole von Partikelradien und Radien-/Abstand-Verhältnissen hin. Gewisse vereinfachende Formeln, welche gerade diese Größen neben der bloßen Zahl-Konzentration oder Volumen-Konzentration nicht mehr enthalten, sind durch exaktere zu ersetzen. Speziell aus der Koagulationstheorie scheint die Differenz zwischen „Wirkungsradius“ (der Treffwahrscheinlichkeit auf „Flockungs-Abstand“) und „Beweglichkeitsradius“ (der für den Brownischen Diffusionsverschiebungskreis und allgemein für die Partikelbeweglichkeit entscheidet) in Abhängigkeit von stofflichen Zusammensetzungen der Aerosole experimenteller Untersuchung wert. Aus dem Bewegungswiderstand von Partikelschwärmen sollte mit Benutzung der Faxen-Oseenschen Wandinflußtheorie auf Zähigkeitsbestimmte Kugelumströmung deren Reynold-Zahl und somit ein Partikelradius bei gegebenem mittleren Radius-/Abstand-Verhältnis bzw. Volumenkonzentration zu ermitteln sein [vgl. Kolloid-Z. 147, 65 (1956)].

F. Volz-Mainz berichtete über **Zusammenhang von Teilchenradius, Größenverteilung und spektraler Sichtweite mit der Luftfeuchtigkeit bei Dunst und Nebel** aus meteorologischer Forschung. Die in freier Atmosphäre sichthemmenden Kerne erfahren zwischen 40 und 95% relativer Feuchte durch Wasserdampfkondensation eine Vergrößerung, die je nach Stoff (ob unlöslich, quellbar, schwer- oder leichtlöslich) z. B. von Verhältniszahlen der Radien $1,2:1$ bis auf $2,5:1$ steigt. Nach einer mitgeteilten, empirischen Formel ist das Wachstum jedoch auch von der Anfangsgröße abhängig, womit auch das Größenspektrum variabel mit der relativen Luftfeuchte. Weiterhin steigt das Lichtextinktionsverhältnis bezogen auf 40% r. F. je nachdem, ob einheitlich flüssige oder festflüssige Mischpartikel der gegebenen Zahlkonzentration vorliegen, mit der zweiten bis dritten Potenz des Radienverhältnisses. Die Sichtweite nimmt auch bei kleineren Radienvergrößerungen also relativ rasch ab.

A. Schütz, I. Physikal. Inst. Mainz, berichtete über vorläufige **Ladungsmessungen an Aerosolen aus Barthel-Küster-Düsen mit und ohne anliegende Span-**

nung. Eigenartigerweise ergaben Spannungen von ca. 40 bis 60 kV negativ gegen Erde im Mittel einen Überschuß positiver Ladung von ca. 5% der dicht an der Düse abgefangenen Tröpfchen gegenüber geerdeter Schwelbekondensatorplatte. Die häufigste Ladung betrug ca. 20 Elementarladungen, nahm mit der Spannung an der Düse zu, wobei sich der Überschuß positiver Ladungen verringerte. Ohne Spannung an der Düse war ein negativer Überschuß zu finden. Es ist zu beachten, daß nur Ladungen im Kondensatorfeld erkennbarer einzelner Tröpfchen, nicht die gesamte Raumladung der Luft gemessen wurden. Durch das bekannte Zerplatzen ursprünglich sehr hoch geladener Tropfen aus solchen Düsen entstandene sub-ultramikroskopische Tröpfchen negativer Ladung können sich dieser Messung entziehen haben; in weiterer Entfernung von der Düse könnte sich durch Koagulation die Ladungsverteilung auch auf den mikroskopischen Tröpfchen zugunsten negativen Vorzeichens verschieben. Nach späterer Mitt. des Votr. an den Ref. wurde hier physiologische NaCl-Lösung, d. h. 0,96 gewichtsprozentige wässrige Lösung vernebelt. Nach früheren Erfahrungen rassen von H. Barthel [s. J. L. v. Eichborn, Kolloid-Z. 115, 169 und 172 (1949)], geht jedoch die Unipolarität von Aerosolen aus Salzlösungen mit steigender Konzentration der Lösung zurück, um bei über ca. 1 Gew.-% zu verschwinden. Zu Klemnionen und ihrer etwaigen Rolle in Elektroaerosolen [vgl. auch die ungeklärte Beobachtung von Jutzi, Staubtagung, Augsburg 1955, Ber. Kolloid-Z. 142, 50 (1955). Der Ref.].

4. Hygienisches zu Zivilisations-Aerosolen und Schutzmaßnahmen

Auf die von H. Klumb schon gestreifte unvermeidlich gewordene Zunahme der **Luftverunreinigungen im Bereich von Industrie und motorisiertem Verkehr** ging A. Goetz mit eindrucksvollen Beispielen aus Californien ausführlich ein. Die dortigen geophysikalischen Gegebenheiten (wochenlange Windstille zwischen Küste und Gebirge oder bloßes Wandern der gesamten Aerosolmasse vom Land auf den Ozean und wieder zurück, photochemisch und thermisch wirksame starke Sonneneinstrahlung) verstärken jetzt schon, was vermutlich an technischen, aber auch soziologischen Problemen der Lufthygiene zivilisierter, dicht bewohnter Landschaften die Zukunft anderswo früher oder später überhaupt mit sich bringt. Seit Ende des 2. Weltkrieges haben die diesem „Aerosol-Versuchsfeld im Großen“ gestellten Aufgaben an Dringlichkeit sprunghaft zugenommen, an deren Lösung man auch anderswo nicht vorbeigehen kann.

J. Albrecht-Mainz erörterte in ergänzendem Vortrag die notwendig werdende **Filterung kanzerogener Stoffe der Abgase von Kraftfahrzeugen** (z. B. Benzpyren, Naphthalin, Pechöl). Das Volumen dieser Abgase gibt umgerechnet schon heute in einer Stadt eine Schicht von 2 m Höhe. Die Diskussion erbrachte bemerkenswerte Einzelheiten auch über gefährlichen Pb- und Co-Gehalt der Luft bei schlechter Lüftung von Kraftfahrzeugen und Werkstätten für sie.

R. Stoltzenberg-Hamburg berichtete über **Fortschritte der Maskentechnik** durch die von ihm entwickelten Gasmasken mit Farbindikatoren auf der in durchsichtigem Behälter befindlichen gas-sorbierenden Füllung, deren Farbumschlag die wandernde Sättigungsgrenze anzeigt. Eine besondere Aufgabe bieten die physiologisch schädigenden Stickoxyde, welche infolge der leicht verschiebbaren internen Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen der Erfassung durch Oxydations- oder Reduktionsmittel

Schwierigkeiten bereiten (s. zu diesen auch Votr. Goetz, 4).

H. Lorenz-Berlin wies in **Bemerkungen zur physikalischen Genese der Silikose** auf eine physikalische, mit Röntgenstrahlen erreichbare physiologische Aktivierung von Quarzstaub (nach V. Lenger-Prag, dessen Vortrag mangels Ausreiseerlaubnis entfiel) hin, und auf die Möglichkeit, daß auch die Exoelektronen aus unabgesättigten frischen Mineral-Oberflächen physiologisch schädliche Wirkung haben könnten. In der Diskussion wurde von medizinischer Sicht (K. Bisa) betont, daß die toxische Wirkung von aufgenommenem Quarz, auch wenn vorher Jahrzehnte lang durch Abwehrkräfte des Organismus kompensiert, in oft späteren Jahren noch zum Durchbruch kommt. (Nach Ansicht des Ref. können den Exoelektronen kaum besondere, bisher unerkannte Wirkungen zugeschrieben werden, vielmehr sind sie als ein elektrophysikalisches Symptom kolloidchemisch, durch die „Adsorptionskraft“ von noch nicht im Gleichgewicht befindlichen „vakuumfrischen“ Oberflächenschichten, bekannter Erscheinungen anzusehen; für deren quantitative Untersuchungsmethodik, vor allem auch hinsichtlich Umwelteinflüssen auf die Gleichgewichtseinstellung solcher frischen Oberflächen dürfte jedoch die planmäßige Erforschung der Exoelektronen eine wertvolle Bereicherung erbringen.)

Zur Hygiene und Abwehr radioaktiver Aerosole, s. 5.

5. Radioaktive Aerosole

W. Herbst-Freiburg i. B. brachte weitere Zusammenstellung und Überlegungen über die **Gefahr einer „Pan-Verseuchung“ der Natur durch radioaktive Aerosole und Gase**, die Individuen und Völker, einschließlich zukünftiger Generationen infolge vererbbarer Schädigungen bedroht. Im Atomkriegsfall drohende Verseuchung durch radioaktive Aerosole ist um Größenordnungen höher, indem z. B. die Produkte einer (heutigen! der Ref.) „Normalbombe“ noch nach 10 bzw. 100 Jahren (!) 6 bzw. 0,6 kg Radium äquivalent sind.

Diese künstlich radioaktiven Elemente sind zwar zerstreubar, aber nicht vernichtbar. Die akute Schädigung aus höherer Konzentration in der Luft zu bekämpfen, setzen sich von K. Bisa-Grafschaft/Hochsauerland begonnene Versuche zu einer Aerosolprophylaxe und therapeutischen Technik im Fall einer radioaktiv verseuchten Atmosphäre zum Ziel. Tierversuche (Foreman, Cohn u. a., sowie Hart, Laszlo, Vaughan u. a.) über chemische Bindung inhalierter Radioisotope in Komplexen, um sie dem Stoffwechsel im Organismus zu entziehen, ermutigten hierzu. Vor allem biologisch sonst lokal konzentriert werdende Elemente wie Sr^{22*} , Sr^{89*} , Y^{90*} , Ce^{91*} , Zr^{144*} mit langer Halbwertsdauer müssen so rasch wie möglich wieder ausgeschieden werden, bevor der lebende Organismus sie irreversibel, besonders lebensgefährlich z. B. als „knochensuchende“ Elemente, in seine Zellen einbaut. Zu Komplexbildnern, die mit Aufnahme mehrwertiger Metallionen im inneren Ring des Molekülgerüsts sogenannte innere Chelate bilden, die sich durch ungewöhnliche Stabilität und (Wasser-)Löslichkeit auszeichnen, gehört die Äthylendiamin-Tetraessigsäure (Entasäure) oder ihr Na_2 -Salz. Durch die Tendenz, dem Organismus lebensnotwendiges Ca zu entziehen, ist der Stoff selbst schädigend.

Wählt man jedoch den Mono-Ca-Komplex des Enta- Na_2 , so treten im physiologischen Säurestufenbereich auf Grund einer der des Ca überlegenen Gleichgewichtskonstanten mit Wasserstoffionen in Austauschreaktion andere Metallionen in die Chelatbildung ein, die im

Organismus vorliegen. Allerdings nur, soweit sie noch nicht anderweitig, z. B. in Knochen, fester gebunden sind. Die Erdalkalimetalle, somit auch das Sr^{90*} , kommen für diese Veränderungen des Ca zwar nicht in Betracht. Wohl aber Schwermetalle, einschließlich des Y, gegen deren Radioisotope (wie das „knochensuchende“ Y^{91*}) also Applikation des Ca-enta- Na_2 empfohlen ist. Der komplexgebundene Transport der so mobilisierbaren und solubilisierbaren Radioisotope in den Körperflüssigkeiten, das Intakbleiben und die vollständige Ausscheidung der Chelate (nach 24 Stunden) entzieht sie dem Stoffwechsel und verhindert ihre Verschleppung an andere Depotstellen. Gegenüber Kontrolltieren ergab sich z. B. eine Steigerung des ausgeschiedenen Anteils von Y^{91*} von 25% auf 93% bei vorbeugender Verabreichung von Enta (1 Stunde vorher) und von 30% auf 80% bei nachfolgender Verabreichung (1 Stunde nach der Vergiftung).

Auch nicht-radioaktive toxische Schwermetall-Aerosole, wie von Pb, lassen sich nach Bisa so bekämpfen. Er erprobte nun ferner die inhalierende an Stelle der intravenösen Applikation von Ca-enta- Na_2 . Es ist mindestens ein nahezu molares Verhältnis (1:1) der Partner anzuwenden, da nur 1 Schwermetallion in 1 Komplexmolekül eintritt, ca. 8-fache Überdosierung noch verträglich. Versuche mit gealterten Misch-Aerosolen mit Ca-enta- Na_2 lassen ferner hoffen, daß durch Koagulation bereits vor der Einatmung das giftige Metall-Aerosol weitgehend unresorbierbar bzw. „unverdaulich“ gemacht werden kann. An radioaktiv versuchten Orten wäre demnach für Therapie und Prophylaxe eine Rauminalation solcher Chelatbildner vorzusehen. Es empfiehlt sich vor allem eine (auch aus Autobatterie stromversorgbare) Ultraschallvernebelung mit Bariumtitanatschwümmern (2,7 MHz, 20 VA) mit ihrer hohen möglichen Konzentration von ca. 4 g/m^3 bei häufigsten Tröpfchendurchmessern im engen Intervall von 0,5 bis $1,4 \mu\text{m}$, also ca. $8 \cdot 10^{12}$ ($1/q_{\text{rel}}$) Tröpfchen/ m^3 (q_{rel} relative Dichte der Medikamentlösung).

A. Bergstedt-Stockholm trug über **Entwicklung elektrostatischer Präzipitatoren für die Messung radioaktiver Aerosole** vor. An Urangewinnungs- und Verarbeitungsstätten, Atomenergieanlagen usw. spielt die Luftüberwachung eine zunehmende Rolle, insbesondere auf Auftreten langlebiger Radioisotope. Eine ziemlich hohe natürliche Radioaktivität der Luft entstammt den Radio-Edelgasen Radon und Thoron und ihren zwar kurzlebigen (50 Minuten bzw. 11,6 Stunden Halbwertsdauer), aber chemisch aktiveren, an Aerosolpartikel rasch adsorbierten radioaktiven Zerfallselementen (s. Vortr. Bükler-Kohlhörster). Diese sind ein Hauptstörfaktor der erforderlichen Konzentrationsmessung langlebiger radioaktiver Aerosole, insbesondere wenn kleinste Anstiege in kürzester Zeit entdeckt werden sollen. Man kann sich dann nicht mehr mit einem Zeitaufschub zwischen Abscheidung und Strahlungsmessung begnügen, wie es zum Abklingenlassen bis zu 6 Stunden und länger der Strahlung aus mitabgeschiedenen natürlich radioaktiven Partikeln üblich wurde. Für solche Fälle wurde eine Null-Vergleichsmethode zwischen hereinkommender Frischluft und verdächtigter Luft (z. B. eines Plutonium verarbeitenden Labors) entwickelt, wofür automatische, in der Empfindlichkeit aufeinander abgestimmte Meßeinrichtungen dienen.

Ein grundsätzliches Erfordernis für hohe Meßempfindlichkeit ist von der Strahlungsmessung her hohe Flächendichte des Sediments, um die Störung durch sonstige ionisierende Strahlung im Meßraum genügend zu überdecken. Aus Papierfiltern sind die α -Strahler wegen ihrer geringen Reichweite nicht sicher vollstän-

dig zu erfassen. Der Vortr. hat die elektrische Abscheidung bevorzugt und gab an Hand von Abbildungen technische Daten der Meßgeräte bekannt.

In der Diskussion kam die noch unbefriedigend gelöste Aufgabe des Abfangens und Messens radioaktiver Gasmoleküle, besonders des i. a. gasförmig bleibenden, langdauernden und wegen Speicherung in der Schilddrüse gefährlichen Radio- J^{131*} zur Sprache. Es wurde die Möglichkeit der Beschwerung durch Kondensation von Dämpfen an den aus künstlich radioaktiven Gasen in atmosphärischer Luft durch Adsorption der Gase zu erwartenden Radio-Partikel erörtert. Deren Größenspektrum ist aus Wilkenings Bestimmung am Natürlichen-Radioaktiven-Aerosol (Häufigkeitsmaximum zwischen 0,005 und $0,035 \mu\text{m}$; 5% der Strahlungsaktivität an Partikeldurchmesser $< 0,005 \mu\text{m}$, 10% an solche $> 0,035 \mu\text{m}$ gebunden) in einem sonst kaum erfäßbaren Aerosolpartikelbereich vorauszusagen (vgl. auch ähnliches Ergebnis von Ch. Junge für die Größenverteilung des Natürlichen-Aerosols der Atmosphäre, der Ref.). Es wurde die direkte Nachweisbarkeit solcher submikroskopischen Partikel durch Autoradiographien ihres Sediments erwähnt.

Mit Untersuchungen des Natürlichen-Radioaktiven-Aerosols befaßte sich der Bericht von Frau I. Bükler-Kohlhörster-Frankfurt/M. Eingetaumtes Radon (3,8 Tage Halbwert) wird nach Herstellung eines gewissen Gas-Lösungsgleichgewichtes wieder vollständig ausgeatmet. Seine radioaktiven Folgeelemente jedoch nicht sicher. Für die zur Konzentrationsmessung erforderliche Abscheidung dieser immerhin „fast gasförmig“ bleibenden Folgeprodukte (s. Vortr. Bergstedt und Diskussion) wurden Versuche mit durch sie radioaktiv gemachten Pt-Dampffionen einerseits, Tabaknebel andererseits angestellt. Es wurde eine Methode mit hintereinandergeschalteten $160 \mu\text{m}$ dünnen Filterpapierlagen erprobt. Denn aus dickeren Filtern ist die α -Radioaktivität schlecht zu messen, welche sich für die Auswertung des Niederschlags empfiehlt. Um so etwa den Gehalt an RaA, RaB, RaC, aus Radon entstammend, zu messen, muß jedoch das Gewichtsverhältnis der Atomarten im Aerosol noch bekannt sein.

In der Diskussion wurden die Durchlässigkeiten von Filtern und für deren Prüfung erwünschte Eignung auf definierte Norm-Aerosole (als z. B. Tabaknebel) erneut erörtert (vgl. frühere Schwebstofftagungen). Für diese sind Sebacinsäure, Paraffin, Silicöle vorgeschlagen. A. Goetz betonte aus USA-Erfahrungen die Bedeutung der Oberflächenchemie neben der bloßen Geometrie der Filter. Die gegenseitige Affinität von Partikeln und Filterfasern ist vor allem bei flüssigen Partikeln entscheidender, als bisher meist vermutet wurde. Bei guter Benetzung und Zerfließen der Tröpfchen ist Durchgang durch die Poren als Dampf und Nebelbildung hinter dem Filter möglich, und zwar von Partikelgrößen, die bei schlechter Benetzung oder von festen Partikeln nicht hindurch kämen. Prüfungen bei einem gegebenen Filterwerkstoff, die oft nur mit hydrophoben Partikeln vorgenommen werden, können mit hydrophilen Tröpfchen ganz anders ausfallen. Als hydrophiles Test-Aerosol dieser Art wurde „ein nicht-ionogenes Netzmittel der Fa. Röhm und Haas aus vielen OH-Gruppen und einer relativen Masse (Molegewicht) von 800 besitzenden Molekülen“ genannt.

Eine Durchlässigkeitsprüfung zum Vergleich verschiedener Filterarten mit durch radioaktives Gas radioaktiv gemachtem „Zimmerluftstaub“ hatte bei Wahl gleicher Strömungsgeschwindigkeiten als Bestwert $10_{/00}$ zugunsten von amerikanischen Glasfaserfiltern mit ca. $0,5 \mu\text{m}$ Faserdicke (Streuung 0,05 bis $0,1 \mu\text{m}$) ergeben

(Lassen). Dem wurde entgegengehalten, daß solchen Vergleichen die Belastungsvorschriften für die verschiedenen Filterarten zugrunde zu legen sind, weil die Filterwirkung stark von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Außerdem steigt oder fällt sie mit steigender Geschwindigkeit, je nachdem, ob die Abscheidung durch Ausschleudern (größerer Partikel) oder Brown-

sche Diffusionsverschiebung (feinerer Partikel) bewirkt wird. Für chemisch gut definierte feine Faserfilter stehen jetzt auch Quarzfäden nach dem Quarzspinnverfahren des I. Mainzer Physikal. Inst. zur Verfügung.

Zur Temperaturgefälle-Nebelkammer für radioaktive Strahlung mit Kältemaschine und Anwendung im Gelände s. o. Abschn. 2, Vortr. Klumb.

Buchbesprechungen

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. 98. Versammlung zu Freiburg i. Br. vom 12.–14. September 1954. XVI, 144 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag). Ohne Preisangabe.

Die Naturforscher-Versammlung in Freiburg 1955 hatte als Hauptthemen die Makromolekulare Chemie, die Zellular-Pathologie und die Entwicklungs-Physiologie. Nach Abdruck der einführenden Reden und des Versammlungsberichtes der Mitgliederversammlung folgt als erstes der Vortrag von H. Staudinger über die „Grundlagen der makromolekularen Chemie“. Hier wird vom Schöpfer der makromolekularen Chemie nochmals Entwicklung, Wesen und Bedeutung dieses neuen Wissenszweiges in klarer Weise umrissen.

K. Hamann-Stuttgart gibt einen Überblick über chemische Konstitution und Entstehungsweise von Makromolekülen, O. Kratky-Graz über Größe und Gestalt der Makromoleküle in Lösung, besonders auf Grund seiner eigenen Forschungsergebnisse. R. Signer-Bern ergänzt die vorangehenden Ausführungen, indem er die Besonderheiten der natürlichen Makromoleküle darlegt. Schon mehr in medizinischer Richtung geht das Referat von H. H. Weber-Heidelberg der sich davon distanziert, daß die rein elektrostatischen Theorien der Muskelkontraktion (Polyelektrolyt), wie sie in letzter Zeit vor allem von W. Kuhn, aber auch von anderen Autoren behandelt werden, den im lebenden Körper stattfindenden Mechanismen voll gerecht werden: Die lebende Substanz arbeitet in etwas anderer, wenn auch mit dem vorgenannten Mechanismus auf erweiterter Basis der Betrachtung wohl zusammenhängender Weise.

Die folgenden physiologischen Referate von F. Büchner-Freiburg, F. E. Lehmann-Bern, K. Lang-Mainz, H. W. Altmann-Freiburg, W. E. Ehrlich-Philadelphia/U.S.A., W. Barmann-Kiel behandeln Probleme des Umsatzes und des Baues von Zellen, z. B. Wechselwirkung von Kern- und Cytoplasma, Fermentsysteme, Antikörperbildung, Hormonbildung usw.

Das Referat von F. Seidel-Marburg und die nachfolgenden Vorträge behandeln die modernen Standpunkte der Entwicklungsphysiologie mit Wiedergabe der Experimente an der Entwicklung der Eizelle usw., die moderne Vorstellung der Selbstdifferenzierung und die Organisation lebender Materie. Weiter werden Entwicklungsstörungen und pathologische Vorgänge besprochen.

Den Abschluß bildet ein Referat von S. von Bubnoff-Berlin, das zunächst nicht zum übrigen Rahmen zu passen scheint, in dem auf Grund von Periodizitäten in der Erdentwicklung u. a. das Problem der Zeit behandelt wird: Der Zeitbegriff (sozusagen der physiologische Zeitbegriff im Gegensatz

zum physikalischen) soll danach für die Welt des Organischen einer laufenden Kontraktion unterliegen, alle Vorgänge sollen sich im Laufe der Entwicklung immer rascher abspielen.

Es ist sehr dankenswert, daß auch über diese 98. Versammlung der Deutschen Naturforscher und Ärzte ein geschlossener Bericht vorliegt, der zugleich zeigt, wie doch alle Forschung letzten Endes ineinandergreift und zusammengehört.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Determination of Organic Structures by Physical Methods (Bestimmung organischer Strukturen durch physikalische Untersuchungsmethoden). Herausgegeben von E. A. Braude-London und F. C. Nachod-New York. XIII, 810 Seiten mit 155 Abbildungen und 162 Tabellen (New York 1955, Academic Press, Inc.). Preis: geb. \$ 15,—.

Die Fortschritte der organischen Chemie beruhen zu einem nicht geringen Teil auf der immer stärkeren Heranziehung physikalisch-chemischer Vorstellungen und Untersuchungsmethoden. Dies gilt ganz besonders für die Konstitutionsforschung, und es ist daher außerordentlich zu begrüßen, daß dem Organiker – aber auch dem Physikochemiker – eine zusammenfassende Darstellung dieser Methoden und ihrer Ergebnisse in die Hand gegeben wird. Das Buch ist eine Gemeinschaftsarbeit von nicht weniger als 22 Autoren, von denen jeder die von ihm behandelte Untersuchungsmethode mit entwickelt und erfolgreich verwendet hat.

Einen Begriff von dem Inhalt mögen die Kapitelüberschriften vermitteln: 1. Phaseneigenschaften kleiner Moleküle (Schmelz- und Siedepunkte, Molvolumen, Parachor). Von H. F. Herbrandson und F. C. Nachod-New York. 2. Gleichgewichts- und dynamische Eigenschaften großer Moleküle. Von P. Johnson-Cambridge. 3. Optische Drehung. Von W. Klyne-London. 4. Absorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. Von E. A. Braude-London. 5. Infrarotabsorption. Von R. C. Gore-Stamford (Connecticut). 6. Ramanspektroskopie. Von F. F. Cleveland-Chicago. 7. Magnetische Suszeptibilität. Von C. A. Hutchison jr.-Chicago. 8. Oberflächenfilme. Von E. Stenhagen-Uppsala. 9. Dipolmomente. Von L. E. Sutton-Oxford. 10. Elektronenstreuung. Von J. Karle und I. L. Karle-Washington. 11. Röntgenstrahlenbeugung. Von J. M. Robertson-Glasgow. 12. Mikrowellenspektroskopie. Von E. B. Wilson jr. und D. R. Lide jr.-Cambridge (Massachusetts). 13. Thermodynamische Eigenschaften. Von J. G. Aston-Pennsylvania. 14. Dissoziationskonstanten. Von H. C. Brown-Lafayette (Indiana), D. H. McDaniel-Pittsburgh (Pennsylvania) und O. Häfliger-Lafayette (Indiana). 15. Reaktionskinetik. Von E. A. Braude und L. M. Jackman-London. 16. Wellenmechanik. Von C. A. Coulson-Oxford.

Die Kapitel sind einzeln lesbare in sich abgeschlossene Abhandlungen. Nach einer Einführung in die theoretischen Grundlagen werden die verschiedenen experimentellen Meßverfahren mitgeteilt und gegeneinander abgegrenzt. Den größten Raum nehmen Berichte über die Anwendung der Methoden auf konkrete Beispiele aus der neueren organischen Konstitutionsforschung ein. Dabei wird dem Leser eindringlich vor Augen geführt, was die jeweilige Methode leisten kann und was nicht.

Der Rezensent ist nicht kompetent, die einzelnen Beiträge fachlich zu beurteilen. Doch scheint ihm der Versuch der Autoren, sich auf das wesentliche zu beschränken und dieses einfach und klar darzustellen, ausgezeichnet gelungen zu sein. Dies gilt auch für den wellenmechanischen Beitrag von Coulson, der beim Leser das mathematische Rüstzeug des theoretischen Physikers weder voraussetzt noch etwa gar ihm beizubringen versucht.

Für den heutigen Naturwissenschaftler ist es unmöglich, umfangreiche Spezialwerke über jeden Gegenstand zu lesen, der für seine Arbeit von Interesse sein kann. Bücher wie das vorliegende sind ihm eine wirkliche Hilfe.

K. Neumann (Gießen)

Arbeitstagung Festkörperphysik II, vom 8. bis 11. April 1954 in Dresden. 219 Seiten mit 205 Abbildungen (Leipzig 1955, Johann Ambrosius Barth). Preis: brosch. DM 21,—.

Ohne jegliche Einführung, redigiert durch K. W. Böer-Berlin, gibt das vorliegende Buch die auf einer Tagung in Dresden 1954 gehaltenen Vorträge einschließlich der Diskussionen wieder. Nicht zu jedem Aufsatz ist eine Diskussion abgedruckt, vielleicht auch deshalb nicht, weil nicht zu jedem Vortrag eine solche stattgefunden hat.

Das Thema ist „Festkörperphysik“, die Arbeiten stammen aus Berlin (Humboldt-Universität und Deutsche Akademie), Magdeburg, Leipzig, Jena. Von westdeutscher Seite waren Braunschweig und Stuttgart vertreten, vom Ausland die Tschechoslowakei, Ungarn und Polen beteiligt. Nicht nur Halbleiterprobleme standen zur Diskussion, sondern ebenso magnetische Eigenschaften, Struktur, mechanische und thermische Eigenschaften. Von rheologischer Seite sind Arbeiten über Verfestigung und Metallplastizität von besonderem Interesse. Auf dielektrischem Gebiet wurde die Ferro-Elektrizität, sowie Verlustwinkelmessungen an AgBr behandelt. Die Vorträge geben für den, der sich mit Festkörpern beschäftigt, die mannigfachsten Anregungen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

A Short Textbook of Colloid Chemistry (Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie). Von B. Jirgensons-Texas und M. E. Straumanis-Missouri. XVI, 420 Seiten mit 172 Abbildungen (London 1954, Pergamon Press, Ltd.). Preis: geb. 40 s.

Das bereits vor einigen Jahren in Deutschland erschienene Buch liegt nun in einer erweiterten Neuauflage in englischer Fassung vor. Es setzt sich hier wie damals auch zum Ziel, ein kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie zu sein, das, ohne zu sehr in die Einzelheiten zu gehen, in 19 Kapiteln eine möglichst vollständige Übersicht des Gebietes geben will.

Auf 32 Seiten wird eine allgemeine kurze Einführung in die Begriffswelt der Kolloide versucht, doch ist diese wiederum so speziell, daß es nicht möglich ist, sie als Fundament für den Hauptteil

des Buches zu benutzen, der die weiteren 370 Seiten umfaßt.

Es ist sicherlich schwierig wegen der Heterogenität der physikalischen und chemischen Betrachtungsweisen in der Kolloidchemie, ein Kapitel aus dem anderen aufzubauen, und so erklärt sich wohl, daß die Gebiete mit mehr oder weniger Zusammenhang nebeneinander stehen. Dies führt auch dazu, daß manche Gebiete, wie Viskosität, Lichtstreuung usw., zweimal erörtert werden. (Es taucht z. B. dasselbe Bild über den Knäulungsgrad der Fadenmoleküle an zwei verschiedenen Stellen auf.) Verschiedene moderne Methoden wie Röntgenanalyse, Lichtstreuung, Elektrophorese, Ultrazentrifuge, Viskosität, Elektronenmikroskopie sind bewußt ausführlicher erörtert worden, zum Teil waren diese in der ersten deutschen Ausgabe nur oberflächlich behandelt. In jedem Fall wird darauf verzichtet, mehr als die Ergebnisse theoretischer Überlegungen aufzuführen, meist wird jedoch versucht, diese in anschaulicher Weise zu deuten. An experimentellen Hinweisen und Zahlenbelegen fehlt es ebenfalls nicht. So kommt die erstrebte und gelungene Anschaulichkeit des Buches dem Studierenden sehr entgegen; ihm wird das Begreifen leicht gemacht, doch verlangt es von ihm, daß er die vorgesetzten Ergebnisse „glaubt“.

Das Buch ist wegen seiner Kürze und Übersichtlichkeit sehr geeignet zum Nachsehen, denn die Literatur, vor allem neueren Datums, ist weitgehend aufgeführt, so daß es der Praktiker wohl auch recht gern in die Hand nehmen wird, obwohl er eine eingehende Information kaum erwarten kann.

Ausstattung und Druck ist zu loben.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Kolloidchemisches Praktikum. Von E. Sauer-Stuttgart. 2. Auflage. XII, 122 Seiten mit 51 Abbildungen (Wiesbaden 1953, Verlag für angewandte Wissenschaften). Preis: geb. DM 9,80.

Der Anfänger findet zur Einführung in die praktische Kolloid-Chemie eine vielseitige und recht umfangreiche Sammlung erprobter Arbeitsvorschriften in diesem Werke, die auch zur Vorbereitung von Vorlesungsversuchen willkommen sein dürften und keine großen Ansprüche an die zur Verfügung stehenden Hilfsmittel stellen. Insofern hat Sauer's Praktikum mit der von Wo. Ostwald und Wolski verfaßten ersten Anleitung dieser Art weitgehende Ähnlichkeit. Doch findet man hier im Sinne einer Modernisierung nicht nur im Bereiche elementarer Versuchstechnik die neuere Entwicklung der Kolloidchemie berücksichtigt, sondern auch die Bemühung um knappe theoretische Zusammenfassungen der einzelnen Erscheinungsbereiche.

Bestehen bleibt das immer deutlicher zutage tretende Bedürfnis, aus dem gewissermaßen klassischen Bereich der Kolloidprobleme herauszutreten und bei einer späteren Auflage in entsprechend einfacher Weise vielleicht auch Themen berücksichtigt zu finden, die über diesen Rahmen hinausgehen.

L. Hock (Gießen)

Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut Clausthal-Zellerfeld. 8. Auflage. System Nr. 60: Kupfer, Teil A, Lieferung 2. 755 Seiten mit 235 Abbildungen. (Weinheim 1955, Verlag Chemie GmbH). Preis: kart. DM 421,—.

Erfreulich rasch erschien nach dem Teil A 1 des Gmelin-Kupferbandes nun auch der Teil A 2, womit der Band über das elementare Kupfer abgeschlossen vorliegt. Die neue Lieferung beginnt mit einer kurzen Übersicht über die Bildung und Reindarstellung des Kupfers, das mittels Elektrolyse bis auf 99,999% Reinheit gebracht werden kann. Ein eigenes Kapitel ist der Darstellung besonderer Formen gewidmet, wobei auch ausführlich über das kolloide Kupfer einschließlich der Organosole und Kristallssole berichtet wird. Über die Kupferrubingläser findet man allerdings nur wenige Literaturzitate und im übrigen Hinweise auf zusammenfassende Berichte über diese Vitreosole. Ein weiteres Kapitel bespricht die Anreicherung und Abtrennung von Kupferisotopen, hier wird die Literatur bis 1954 berücksichtigt. Das folgende, 325 Seiten umfassende Kapitel ist den physikalischen Eigenschaften gewidmet. Beginnend mit dem Atomkern, den Kernumwandlungen (Literatur bis 1954) und den Daten über das Atom berichtet es in ausführlichen Abschnitten über die mechanischen Eigenschaften, deren Beeinflussung durch Bearbeitung und Zusätze auch bei pulvermetallurgisch hergestellten Kupferkörpern, über thermische Eigenschaften des Kupfers und weiter über die optischen Eigenschaften mit Beschreibung der Spektren, über das magnetische und schließlich das Leitfähigkeitsverhalten des Metalls. Die Bearbeitung erfaßt im allgemeinen die Literatur nur bis Ende 1949, an einzelnen Stellen, z. B. beim Mikrowellen- und Radiofrequenzspektrum, sind auch neuere Arbeiten bis 1953 berücksichtigt. Die kristallographischen Daten sind in einem besonderen Abschnitt am Ende der Lieferung zusammengefaßt, im Inhaltsverzeichnis sind die Seitenzahlen 1379–1465 der Gruppenüberschriften dieses Abschnittes allerdings ganz vorn als Teil der „Physikalischen Eigenschaften“ bei Seite 778 eingeordnet. Hier wäre ein Hinweis sicher besser gewesen als diese völlige Umkehr der Seitenzahlenfolge, die bewirkt, daß im Band Kupfer, Teil A, das Inhaltsverzeichnis mit Seite 1378, der Text jedoch mit Seite 1465 schließt. Da das Kupfer in kristallographischer Hinsicht zu den häufigst untersuchten Metallen gehört, ist die mit 1949 abschließende Darstellung besonders reichhaltig, insbesondere auch hinsichtlich der Struktur dünner Schichten. Das umfassende Kapitel über das elektrochemische Verhalten des Kupfers ist der Extrakt aus mehr als 3000 Literaturangaben, die 91 Seiten über die elektrolytische Abscheidung des Kupfers, mit zahlreichen Literaturzitaten über 1949 hinaus, leiten über zu dem Kapitel „Chemisches Verhalten“. Hier ist den Korrosionsfragen besonderer Raum gewidmet. Bei der anschließenden Besprechung der physiologischen Schädigungen durch Kupfer wird auch auf die Verwendung des Kupfersulfates als Gegenmittel bei Phosphor-Einwirkungen eingegangen. Der chemische Teil wird abgeschlossen durch eine 93 Seiten umfassende, bis 1949 reichende gedrängte Übersicht über die qualitative und quantitative analytische Chemie des Kupfers, was bei der außerordentlich großen Zahl und Vielseitigkeit der Methoden, die zur Erkennung und Bestimmung des Kupfers vorgeschlagen wurden, sehr zu begrüßen ist.

C. Mahr (Marburg/L.)

Fortschritte der Serologie. Von H. Schmidt-Marburg/Lahn, jetzt: Freiburg i. Br. 2. Auflage. XXIII, 1114 Seiten mit 84 Abbildungen (Darm-

stadt 1955, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff). Preis: geb. DM 150,—.

Der Autor hat sich der ebenso mühe- wie verdienstvollen Aufgabe unterzogen, eine Neuauflage seiner vor 22 Jahren erschienenen „Fortschritte der Serologie“ einem ständig wachsenden Kreis von Interessenten zu unterbreiten. Mühevoll war die Aufgabe, weil es galt, ein zum überwiegenden Teil im Ausland in mehreren Tausend Publikationen erschienenenes Schrifttum zu verarbeiten. Verdienstvoll war sie, weil durch sie allen an serologischen Problemen interessierten Forschern, sowie allen Lehr- und Lernbeflissenen auf diesem Gebiete eine Fülle von Stoff dargeboten wird, wie sie zur Zeit kaum in einer anderen Abhandlung aus der gleichen Sparte zu finden sein dürfte. Der Autor hat das Menschenmögliche getan, daß seine „Fortschritte der Serologie“ die fruchtbare Entwicklungsperiode der letzten 20 Jahre lückenlos umreißen. Er hat ein Standardwerk geschaffen, an dem kein Hämatologe, Mikrobiologe, Immunologe und Proteinchemiker vorbeigehen, aus dem aber auch jeder Physiologe, Mediziner und Naturwissenschaftler größten Nutzen ziehen kann. Sie alle werden sich dem Altvater der Serologie H. Schmidt wie seinem Verleger D. Steinkopff zu größtem Dank verpflichtet fühlen, wenn sie beim Studium des Werkes sich von der Sorgfalt überzeugen, mit der es zusammengestellt und ausgestattet wurde. Wenn man auf den Begriff „deutsche Gründlichkeit“ anspielen will, so dürfte er in diesem Buche einen beachtlichen Niederschlag gefunden haben.

Allerdings muß hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß auch das Studium des Werkes Sorgfalt und Gründlichkeit erfordert. Wer die Absicht hat, sich nur einen oberflächlichen Überblick über die Neuentwicklung der Serologie zu verschaffen, sollte die umfangreiche zweite Auflage des Schmidtschen Buches nicht zur Hand nehmen. Es stellt an den Lesenden die Forderung, sich mindestens dahingehend dem Niveau des Autors anzupassen, daß er sich in das gebotene Tatsachenmaterial vertieft. In bescheidener Zurückhaltung hat H. Schmidt es unterlassen, zu suchen. Ihm lag nur daran, zu ordnen. Das ist ihm zweifellos auf breiter Basis gelungen. Seine „Fortschritte“ umfassen nicht nur die klassischen, sich auf Antigene und Antikörper erstreckenden Teilgebiete der Serologie, unter den 43 Kapiteln finden sich vielmehr auch solche, die das Gebiet der physikalischen Chemie der Proteine, das der Mikroorganismen einschließlich der Viren und Phagen, der Biologie der Antikörperbildung, der Bakterizidie und Phagozytose, der Tumoren, der unspezifischen Proteinreaktionen und der Blutgerinnung abhandeln.

Die letzten 25 Seiten bringen dankenswerterweise Ergänzungen durch neustes, während der sich auf fünf Jahre erstreckenden Veröffentlichung von 18 Teillieferungen des Buches bekannt gewordenes Informationsmaterial.

Wie ein seidener Faden zieht sich durch das Filigranwerk der Schmidtschen „Fortschritte der Serologie“ der Wunsch wohl eines jeden Lesers, es möge dem Autor vergönnt sein, das von ihm mit bewunderungswerter Hingabe gesammelte Wissensgut in Form eines leicht faßlichen Lehrbuches einem noch breiteren Leserkreis zugänglich zu machen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Annual Review of Biochemistry, Vol. 21. (Jahresberichte der Biochemie, Band 21). X, 781 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Standford, Calif. 1952, Annual Reviews, Inc.). Preis: geb. DM 32,—.

Die „Annual Reviews“ gehören zum festen Arbeitsapparat des Biochemikers. Nach dem bekannten und bewährten Klassifizierungsprinzip werden im vorliegenden Band, die Literatur der unmittelbar vorausgehenden Jahre erfassend, abgehandelt: Proteolytische Fermente von A. K. Balls und E. F. Jansen, Nichtoxydative, nichtproteolytische Fermente von K. I. Altman und A. L. Dounee, Chemie der Kohlenhydrate von R. Montgomery und F. Smith, Chemie der Lipide von H. J. Deuel jr. und R. Alfin-Slater, Chemie und Stoffwechsel der Steroide von L. T. Samuels und H. Reich, Chemie von Aminosäuren und Proteinen von H. B. Ball, Nucleinsäuren, Purine und Pyrimidine von D. O. Jordan, Fettstoffwechsel von A. C. Frazer, Beziehungen zwischen dem Lipid- und Kohlenhydratstoffwechsel von K. Bloch, Stoffwechsel der Aminosäuren und Proteine von H. Tarver, Fettlösliche Vitamine von A. R. Kemmerer, Ernährung von E. J. Bigwood, Chemie des Muskels von M. Dubuisson, Biochemie der neoplastischen Gewebe von P. C. Zamecnik, Biochemie der Antibiotika von T. S. Work, vergleichende Biochemie von M. Florkin, Carotinoide von G. Mackinney, Alkaloide von L. J. Sargent und L. F. Small, Chromatographie von S. Moore und W. H. Stein, Kohlenhydratstoffwechsel von S. Ochoa und J. R. Stern, Chemie der Nichtsteroidhormone von C. H. Li und J. I. Harris, wasserlösliche Vitamine, verbunden mit C₁- und C₂-Intermediärprodukten von A. D. Welch und C. A. Nichol, Biologische Oxydation von B. Chance und L. Smith.

H. M. Rauen (Münster/Westf.)

Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie. Von K. Winterfeld-Bonn unter Mitarbeit von M. Rink-Bonn. 4. Auflage. VIII, 460 Seiten mit 64 Abbildungen (Dresden und Leipzig 1955, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 22,20.

Die 4. Auflage dieses bewährten Buches ist von den Verfassern völlig überarbeitet und durch einige neuere Verfahren ergänzt und erweitert worden.

Die schon in den früheren Auflagen gewählte Einteilung wurde beibehalten.

Der erste Teil bringt – mit Abbildungen versehen – eine Einführung in die Laboratoriumstechnik und bietet hier einen Überblick über die allgemeinen Grundlagen, die chemischen Geräte und Hilfsmittel, sowie über einige Arbeitsmethoden. Es werden die Bestimmungen des Schmelzpunktes (Mikroschmelzpunktes), des Siedepunktes, Destillation und Sublimation behandelt. Neuaufnahme gefunden hat ein kurzer Hinweis auf die Papierchromatographie. Hier wäre bei einer Neuaufgabe die Erweiterung zu einem eigenen Kapitel wünschenswert. Das Prinzip der Papierchromatographie, die heute für die Pharmazie größere Bedeutung besitzt als die Kapillaranalyse, könnte dann auch vorangestellt werden. Weitere Kapitel beschäftigen sich mit dem Arbeiten mit Gasen bei erhöhter und erniedrigter Temperatur, sowie mit Reaktionen unter erhöhtem Druck. Den Abschluß dieses Teiles bilden einige Hinweise über das Verhalten bei Unfällen und Verletzungen im Laboratorium.

Der 2. Teil bringt in 15 Kapiteln systematisch geordnet über 100 gut durchgearbeitete Vorschrif-

ten zur Herstellung von pharmazeutisch-chemischen Präparaten. Besonders hervorzuheben ist die immer eingehaltene klare Gliederung der einzelnen Kapitel. Vom Studenten werden die Erläuterungen über den chemischen Reaktionsablauf sowie die Angaben der Eigenschaften und die Anwendung der Präparate sicher begrüßt werden. Die vorangestellte Zusammenfassung der erforderlichen Substanzen erleichtert das Arbeiten wesentlich. Das 16. Kapitel bringt auf 13 Seiten eine kurze Einführung in die kolloidchemische Arbeitsweise, sowie Vorschriften zur Herstellung einiger anorganischer und organischer pharmazeutisch interessanter kolloidchemischer Präparate. Wie bei den früheren Auflagen findet sich im Anhang ein Analysengang zur „Auffindung organischer Arzneimittel“ (149 S.), der auch eine Neubearbeitung erfahren hat. Ungebräuchliche Arzneimittel wurden gestrichen und durch neuere (Dromoran, Ticarda, Polamidon, Cliradon, Invertseifen, Sulfonamide) ersetzt. Vielleicht empfiehlt es sich, in einer Neuauflage den papierchromatographischen Nachweis der basischen Suchtmittel nach Jatzkewitz und den Glycerinnachweis, der auch zur quantitativen Bestimmung ausgebaut wurde, nach Art der Skraup-Synthese aufzunehmen. Hinweise auf die unterschiedliche Giftigkeit der Glykole dürften den Apotheker auch interessieren. Eine umfangreiche Siedepunkts- und Schmelzpunktabelle bildet den Abschluß des wertvollen Werkes, das nicht allein dem Pharmaziestudenten, sondern darüber hinaus dem Apotheker in Industrie und Praxis, dem Lebensmittelchemiker und allen, die sich mit Arzneimitteln beschäftigen, gute und sichere Dienste leisten wird.

Die Ausstattung des Buches ist gut.

H. Janecke (Frankfurt a. M.)

Progress in Chromatography 1938–1947 (Fortsetzung der Chromatographie 1938–1947). Von L. Zechmeister-Pasadena, Calif. XVIII, 368 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1950, Chapman & Hall, Ltd.). Preis: geb. 45 s.

Zechmeister schrieb mit L. v. Cholnoky 1937 die erste, lange Zeit richtungweisende Monographie über das damals chromatographische Adsorptionsanalyse genannte Trennverfahren, das in alle Zweige chemischer Forschung und Verfahrenstechnik wegen seiner erstaunlichen Vielseitigkeit und Wirkung Eingang gefunden hatte. Während man bis zum genannten Zeitpunkt fast ausschließlich in nicht-wäßrigen Solventien arbeitete und zumeist gefärbte Substanzen, insbesondere Naturstoffe, chromatographisch trennte, weitete sich das Verfahren bald über andere Adsorbentien mit eigenartigem Adsorptionsverhalten, andere Solventien, darunter auch polare, und schließlich über ungefärbte Stoffe verschiedener Provenienz, neuerdings sogar über so empfindliche Naturstoffe wie Nucleinsäuren und Proteine aus. Die Zeitspanne 1938–1947 brachte die wichtigsten Neuerungen, und über diese legt Zechmeister eine Monographie vor, mit der er den Anschluß an sein obengenanntes Werk gewinnt. Im Allgemeinen Teil gibt der Autor einen kurzen Überblick über Geschichte und Literatur, die derzeitigen Theorien der verschiedenen Prinzipien chromatographischer Trennverfahren, Trennung von Stereoisomeren, cis-trans-Isomeren, etwaige Veränderungen des Adsorbenden durch das Adsorbens, schließlich die verschiedenen Methoden. Der Spezielle Teil ist nach den zu trennenden Substanzen bzw. Stoffklassen eingeteilt: Chlorophyll, Porphyrine, Gallenfarbstoffe, Carotinoide, ver-

schiedene Naturfarbstoffe, synthetische Farbstoffe, aliphatische Verbindungen, Lipide, Kohlenhydrate, Aminosäuren und Peptide, Sterine und Steroide, Terpene, Benzol-, Naphthalin-, Diphenyl-, Diphenylalkyl- und Indenreihen, heterocyclische Verbindungen, Alkaloide, Vitamine, Antibiotica, Fermente, verschiedene biologische Substanzen. Es folgen zwei Abschnitte über die Anwendung der Chromatographie in der Technik und der anorganischen Chemie. In den jeweiligen Abschnitten folgt einer kurzen kritisch-referierenden Beschreibung vielfach die methodische Angabe in Petitdruck, so daß der Leser nicht nur über Trennmöglichkeiten orientiert ist, sondern meist auch nacharbeiten kann, ohne die Originalien heranzuziehen. Eine ausführliche Bibliographie beschließt dieses klare und sehr brauchbare Buch. Es gibt wenig Forscher, die das weite Feld der Chromatographie so übersehen wie Zechmeister. Wir hoffen, er setzt diese Monographienreihe fort.

H. M. Rauen (Münster/Westf.)

Qualitative Schnellanalyse nach Charlot, Bézier, Gauguin und Odekerken. Übersetzt und bearbeitet von A. Schleicher-Aachen. VI, 82 Seiten mit 5 Abbildungen (Berlin 1954, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 7,80.

Trotz der Entwicklung der Spektralanalyse und anderer moderner physikalisch-chemischer Verfahren hat eine einfache, in jedem chemischen Laboratorium ohne spezielle und kostspielige Hilfsmittel durchführbare Methode der qualitativen Analyse nach wie vor größte Bedeutung. Die analytische Forschung der letzten Jahrzehnte hat eine große Zahl von Reagenzien aufgefunden, mit denen ein viel selektiver und oft auch empfindlicherer Nachweis der einzelnen Ionen möglich ist als mit den üblichen Reaktionen des klassischen Schwefelwasserstoff-Trennungsganges. Auf diesen neuen Nachweisreaktionen basieren die Versuche, die qualitative Analyse unter Verzicht auf den umständlichen Trennungsgang ausschließlich mit unabhängig voneinander auszuführenden Einzelreaktionen durchzuführen. Hierher gehören die Arbeiten von G. Charlot und Mitarbeitern. Es ist außerordentlich zu begrüßen, daß das vielbeachtete Werk „Analyse qualitative rapide des cations“ von Charlot, Bézier und Gauguin nun in einer deutschen Übersetzung vorliegt, die A. Schleicher besorgte. Der Herausgeber erwarb sich aber ein besonderes Verdienst durch Hinzunahme der Anionen-Reaktionen, wie sie J. M. Odekerken vor einigen Jahren nach neuen Gesichtspunkten bearbeitete. So ist eine Anleitung entstanden mit genauen Arbeitsanweisungen dafür, wie man jedes der 35 aufgeführten Kationen und jedes der 23 verschiedenen Anionen in Gegenwart eines größeren Überschusses irgendeines oder der Gesamtheit der anderen Bestandteile nachweisen kann.

Die angegebenen Verfahren sollen nicht zur eigentlichen Spurensuche dienen, ihr Ziel ist vielmehr die rasche Orientierung über alle Bestandteile eines Gemisches, die bis etwa 1% oder 0,1% herab vorliegen. Mit den in das Buch aufgenommenen Reaktionen ist dies in überraschend kurzer Zeit möglich. Wenn auch manche der vorgeschlagenen Nachweisreaktionen noch nicht alle Wünsche nach Einfachheit und Sicherheit der Durchführung erfüllen, so ist die vorliegende Anleitung doch eine wichtige Grundlage zur praktischen Erprobung und für weitere Forschung. Kein irgendwie an qualita-

tiv-analytischen Arbeiten Interessierter kann daher diese Veröffentlichung unbeachtet lassen.

C. Mahr (Marburg/L.)

Schaltungsbuch der industriellen Elektronik. Von R. Kretzmann-Berlin. II, 224 Seiten mit 206 Abbildungen (Berlin 1955, Verlag für Radio-Foto-Kinotechnik). Preis: geb. DM 17,50.

In der vorliegenden Fortsetzung und Ergänzung zu dem vom gleichen Verfasser zusammengestellten „Handbuch der industriellen Elektronik“ wurden weitere erprobte Schaltungen von Geräten beschrieben, die als elektronische Steuer- und Regelorgane in der Fertigungsindustrie Verwendung finden. Der erste Abschnitt handelt von photoelektrisch gesteuerten Relais und Meßgeräten, wie sie z. B. zum Regulieren von Papierdruckmaschinen, als Rauchmelder, automatische Lichtschalter und -schranken usw. angewendet werden, während in den weiteren Kapiteln moderne Zählröhren und die zu ihrem Betrieb notwendigen Impulsformerstufen, Stabilisierungsschaltungen für Spannungen, Ströme und Temperaturen, gesteuerte Leistungsverstärker und -gleichrichter sowie Hochfrequenz- und Ultraschallgeneratoren Erwähnung finden. Klare, meist mit Dimensionierungsangaben versehene Schaltbilder ergänzen die Beschreibung und ermöglichen Nachbau oder Kombination verschiedener Grundsaltungen.

Obwohl das Buch in erster Linie an den Betriebsingenieur gerichtet ist, können auch viele der beschriebenen Geräte und Schaltelemente im Labor und in der Meßtechnik gute Dienste leisten. Es wäre wünschenswert, wenn die Reihe, z. B. mit einer Beschreibung von Meß- und Prüfeinrichtungen, fortgesetzt würde.

Ad. Engelter (Marburg/L.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Audubert, R.-Paris: **Des précipités colloïdaux aux macromolécules** (La Science Vivante, Volume 21). 175 Seiten mit 52 Abbildungen und 17 Tabellen (Paris 1956, Presses Universitaires de France). Preis: kart. ffr. 700,—.

Friedlander, G.-Brookhaven und J. W. Kennedy-St. Louis: **Nuclear and Radiochemistry**. IX. 468 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York und London 1956, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. \$ 7,50.

Fünfer, E.-München und H. Neuert-Hamburg: **Zählrohre und Szintillationszähler**. (Bibliotheca Bionphysica.) XI, 273 Seiten mit 173 Abbildungen (Karlsruhe 1954, Verlag G. Braun). Ohne Preisangabe.

Gmelins **Handbuch der anorganischen Chemie**. 8. Auflage. System Nr. 28: **Calcium**, Teil B, Lieferung 1. VIII, 264 Seiten mit 28 Abbildungen (Weinheim 1956, Verlag Chemie GmbH). Preis: kart. DM 147,—.

Lévy, Marianne-Paris: **Les protéines**. (Que sais-je No. 679.) 110 Seiten mit 12 Abbildungen und 15 Tabellen (Paris 1955, Presses Universitaires de France). Ohne Preisangabe.

Linser, H.-Linz (Herausgeber): **Grundlagen der Allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, Band 2: Die physikalisch-chemischen Grundlagen des lebenden Systems.** VIII, 138 Seiten mit 63 Abbildungen und 46 Tabellen (Wien und Innsbruck 1956, Verlag Urban & Schwarzenberg). Preis: kart. DM 31,—.

Pauling, L.-Pasadena: **Chemie, eine Einführung.** VIII, 624 Seiten mit 39 Abbildungen und 3 Tafeln (Weinheim 1956, Verlag Chemie GmbH). Preis: geb. DM 32,—.

Scheffer, Fr.-Göttingen und P. Schachtelschabel-Hannover: **Lehrbuch der Agrikulturehe-**

mie und Bodenkunde. Teil I: Bodenkunde. 4. Auflage, VIII, 250 Seiten mit 31 Abbildungen, 42 Tabellen und 1 Farbtafel (Stuttgart 1956, Ferd. Enke Verlag) Preis: geb. DM. 27,70.

Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare. Milano, 26 settembre — 2 ottobre 1954. 954 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1956, Interscience Publishers, Inc). Preis: geb. \$ 19,20.

Woods, H. J.-Leeds: **Physics of Fibers** (Physics in Industry Series) 93 Seiten mit 16 Abbildungen (London 1955, The Institute of Physics). Preis: geb. 30 s.

Referate

1. Geschichtliches und Biographisches

Hauser, E. A. - Cambridge/Mass., **Kolloidwissenschaft.** (Mh. Chem. 86, 681, 1955.) (17½ S.)

Die zunehmende Bedeutung moderner Kolloidwissenschaft wird an Hand einiger Beispiele aus den Gebieten der organischen Chemie, der Mineralogie, der Silikatwissenschaft, dem Studium antibiotischer Substanzen und der Medizin erklärt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Wood, S. E.-Chicago, **Phenomenological Relations of Electro-Osmosis in Paper Electrochromatography** (Phänomenologische Beziehungen der Elektro-Osmose in der Papier-Elektrochromatographie). (J. Chem. Phys. 23, 1881, 1955.) (2 S.)

Auf der Grundlage der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse wurden für die Erscheinung der Elektro-Osmose phänomenologische Beziehungen abgeleitet, die die Verhältnisse erfassen, wie sie bei der Elektrochromatographie vorliegen, wenn die Elektroden direkt auf oder im Papier angebracht sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fixman, M.-New Haven, **Molecular Theory of Light Scattering** (Molekulare Theorie der Lichtstreuung). (J. Chem. Phys. 23, 2074, 1955.) (6 S.)

Es wird gezeigt, daß die phänomenologische Theorie von Einstein und Smoluchowski mit der molekularen Theorie der Lichtstreuung für ein Einkomponentensystem aus isotropen Streupartikeln im Einklang steht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frank, H. S.-Pittsburgh, **Thermodynamics of a Fluid Substance in the Electrostatic Field** (Thermodynamik einer Flüssigkeit im elektrostatischen Feld). (J. Chem. Phys. 23, 2023, 1955.) (10 S.)

In einem Gedankenexperiment wird eine Apparatur beschrieben, in der die Gesamtmenge einer Flüssigkeit einem homogenen elektrostatischen Feld unter kontrollierten Bedingungen unterworfen werden kann. Die Ausdrücke für die bei einem solchen Prozesse geleistete Arbeit werden thermody-

namisch abgeleitet. Der Zusammenhang zwischen dem „Elektrostriktionsdruck“ (wie er in der Elektrostatik gebräuchlich ist) und dem thermodynamischen Drucke wird diskutiert. Die Anwendung des gefundenen Formalismus auf Systeme mit mehr als einer Komponente wird verdeutlicht durch die Diskussion der Zusammensetzungsänderung, wie sie erreicht wird durch Aufladung der Platten eines kleinen Kondensators, der in ein großes Volumen einer binären Flüssigkeitsmischung eintaucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wideqvist, S.-Uppsala, **The Time-Variable in Chemical Kinetics** (Die Zeit-Variable in der chemischen Kinetik). (Arkiv för Kemi 8, 325, 1955.) (5¼ S.)

Vorschlag einer Methode zur Lösung von Problemen der Reaktionskinetik durch Änderung der Zeit-Variablen. Ihre Anwendbarkeit wird an Beispielen demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Suzuki, K. und H. Matsuda-Tokyo, **Abnormal Refractivity of Polyelectrolyte Solutions** (Abnormale Brechung von Polyelektrolyt-Lösungen). (J. Polymer Sci. 18, 595, 1955.) (1 S.)

Für eine Lösung von Polystyrolsulfonsäure ergab sich nichtlineare Abhängigkeit der Brechung von der Konzentration, wie allgemein bei verdünnten Lösungen starker Polyelektrolyte zu beobachten ist. Bei Salzzusatz erfolgte Übergang zur Linearität der Funktion. Dies beweist, daß die Abnormalität ihre Ursache in den Gegenionen hat, die sich bei starker Verdünnung weit vom Makromolekül entfernen können, aber nicht, wenn gleichzeitig ein Salz in der Lösung vorhanden ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kraut, J. und N. B. Dandlike-Seattle/Wash., **A Study of Secondary Scattering** (Untersuchung der Sekundärstreuung). (J. Polymer Sci. 18, 563-572, 1955.) (10 S.)

Der Einfluß von Sekundärstreuung auf die Lichtstreuung wurde quantitativ berechnet und experimentell geprüft. Die scheinbare Verkürzung der Zellendimensionen und die vermuteten Depolarisationen, wie sie von anderen Autoren bei Verwendung von stark trüben Lösungen als Streustandards festgestellt wurden, lassen sich durch

die Sekundärstreuung erklären. Methoden zur Gewinnung der korrekten Eichfaktoren und Depolarisationen werden vorgeschlagen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hermans, J. J.-Leiden, Nld., **Sedimentation and Electrophoresis of Porous Spheres** (Sedimentation und Elektrophorese poröser Kugeln). (J. Polymer Sci. 18, 527-534, 1955.) (8 S.)

Eine Näherungsmethode zur Berechnung der Geschwindigkeit eines Polymerenmoleküls im zentrifugalen und elektrischen Feld wird entwickelt. Als Modell wird eine poröse Kugel verwendet. Die Rechenergebnisse bestätigen die Berechtigung der angewandten Näherung. Für die Sedimentationsgeschwindigkeit wird eine Gleichung gewonnen, die der von Debye sehr ähnlich, aber einfacher ist. Bei der Theorie der Elektrophorese bleiben alle Relaxationswirkungen unberücksichtigt, während für die, durch die kleinen Ionen bedingte, Ladungsdichte ein Ausdruck Verwendung findet, der unter Zugrundelegung der Debye-Hückelschen Näherung für Elektrolyte abgeleitet wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harris, J. I., R. D. Cole und N. G. Pon-Berkeley, **The Kinetics of Acid Hydrolysis of Dipeptides** (Die Kinetik der Säure-Hydrolyse der Dipeptide). (Biochem. J. 62, 154-159, 1956.) (5 S.)

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden für die Hydrolyse einer Reihe von synthetischen Dipeptiden in 2n-HCl-Lösungen bestimmt. Dabei erwiesen sich solche Dipeptide als besonders labil, die C-endsständiges Serin oder Asparaginsäure enthielten, während dagegen Dipeptide mit Gehalt an Serin ziemlich widerstandsfähig gegenüber der Hydrolyse waren. Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die allgemeinen Probleme der Säurehydrolyse der Proteine wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mitra, S. S. und D. N. Chakravarty-Allahabad, **Viscosity and Surface Tension of Liquids** (Viskosität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten). (Z. phys. Chem. 205, 1, 1955.) (5 S.)

Es werden die von Newton Friend und Mukherjee aufgestellten Beziehungen zwischen Viskosität und Oberflächenspannung diskutiert und so umgeformt, daß sie auch auf assoziierte Flüssigkeiten anwendbar sind. Die Autoren gelangen dabei zu vier Gleichungen, von denen die ersten drei ein Temperaturglied enthalten, während die vierte einen temperaturunabhängigen Zusammenhang zwischen Viskosität und Oberflächenspannung liefert. Aus diesen Beziehungen können Gleichungen über die Temperaturabhängigkeit von Viskosität und Oberflächenspannung abgeleitet werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Mitra, S. S. und N. K. Sanyal-Allahabad, **Surface Tension Temperature Relation** (Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung). (J. Chem. Phys. 23, 1737, 1955.) (1 S.)

Eine von Pollara aufgestellte Gleichung über den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Oberflächenspannung liefert in Verbindung mit der bekannten McLeodschen Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Dichte und mit Hilfe der Gleichung von Clausius-Clapeyron eine einfache Relation über die Temperaturabhängig-

keit der Oberflächenspannung von der Form:

$$\gamma^{5/6} = A - BT' \quad (A \text{ und } B \text{ sind Konstanten}).$$

Die Gültigkeit dieser Formel für nichtassoziierte Flüssigkeiten wird experimentell am Benzol mit ausgezeichneter Genauigkeit nachgewiesen. Die Analogie dieser Gleichung zu der von van der Waals-Ferguson wird diskutiert, wobei man für den kritischen Bereich ($\gamma = 0$) eine Beziehung erhält, die sich auch aus der Eötvösschen Gleichung ergibt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Rastogi, R. P.-Lucknow, Indien, **Kinetics of Nucleation in Supercooled Solutions** (Kinetik der Kristallkeimbildung in unterkühlten Lösungen). (J. Chem. Soc. 1955, 3129.) (3 S.)

In Analogie zu der von Volmer und Frenkel entwickelten Theorie der Kristallkeimbildung in Schmelzen wird für die Keimbildung in unterkühlten Lösungen eine Theorie aufgestellt, mit deren Hilfe auch die Berechnung der Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Lösung möglich ist. Unter Annahme sphärischer Keime und unter Berücksichtigung einer Grenzflächenenergie entsprechenden Anteils an der freien Energie nach Gibbs wird die Wahrscheinlichkeit und die maximale Geschwindigkeit der Kristallkeimbildung berechnet. Im Gegensatz zur Keimbildung aus dem Dampf muß im Falle der unterkühlten Lösung eine Aktivierungsenergie für die Diffusion in Rechnung gesetzt werden. Es zeigt sich, daß bei geringer Übersättigung die Bildungsgeschwindigkeit klein ist, jedoch mit abnehmender Temperatur rasch bis zu einem Maximum ansteigt, das man durch Differentiation der Gleichung für die Keimbildungsgeschwindigkeit leicht berechnen kann.

Da die Temperatur der maximalen Geschwindigkeit höchstens gleich der Temperatur der spontanen Kristallisation sein kann, ist die Berechnung der Mindestgrenzflächenenergie möglich. Als Beispiel werden für einige organische Systeme, deren Temperatur der spontanen Kristallisation bekannt ist, die freien Grenzflächenenergien berechnet.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kordes, E.-Bonn, **Über eine eingliedrige Näherungsform der Dispersionsgleichung für den sichtbaren und ultravioletten Wellenbereich**. (Naturwiss. 43, 52, 1956.) (1/2 S.)

Für die Dispersion des Lichtes nicht absorbierender, optisch isotroper Medien wird die sonst zweigliedrige Beziehung durch Erweiterung um eine frequenzabhängige Größe zu einer eingliedrigen vereinfacht, wie hier für KCl zwischen 197 und 656 m μ belegt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Organische Chemie

Binkley, F. u. M. Boyd-Georgia, **Catalytic Cleavage of Thioamino Acids** (Katalytische Spaltung von Thioamino-säuren). (J. Biol. Chem. 217, 67, 1955.) (10 1/2 S.)

Bei Gegenwart von geeigneten Chelat-Bildnern und Spuren von Metallionen und Pyridoxal oder Pyridoxal-Phosphat konnte bei Raumtemperatur eine ziemlich rasche Spaltung von 1-Lanthionin und 1-Cystathionin beobachtet werden. Für jedes einzelne Substrat war die Art des Metallions, wie auch die Konzentration der freien Metallionen cha-

rakteristisch. Die Chelatkomplexe waren nicht beständig gegen Hitze, ihre Umsatzgeschwindigkeit war groß und sie zeigten strukturelle und optische Spezifität. Es stellte sich heraus, daß bestimmte Proteine an die Stelle von einfachen Chelat-Bildnern treten können: z. B. katalysieren Chymotrypsin und Insulin die Spaltung von Cystathionin bei Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen und Pyridoxal oder Pyridoxal-Phosphat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Richter, F.-Frankfurt a. M., **Die Nomenklatur auf dem Gebiete der organischen Chemie.** (Naturwiss. 42, 593, 1955.) (3 S.)

Zusammenfassend wird über die Nomenklatur der organischen Chemie, ihre Entwicklung und ihren heutigen Stand berichtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bergmann, E. D. u. M. Ish-Shalom-Tel Aviv, **Synthesis of some Higher Fatty Acids** (Synthese einiger höherer Fettsäuren). (Bull. Res. Council. Israel 5A, 65, 1955.) (1 1/2 S.)

Nach der Methode von Fieser und Szmuszkowicz werden einige höhere Fettsäuren in kleinen Mengen chemisch rein hergestellt.

Pentadecylsäure: Aus Cyclopentanon und Decylmagnesiumbromid wird Decylcyclopentanol und daraus durch Wasserabspaltung Decylcyclopenten erhalten, welches mit Chromsäure zu δ -Oxopentadecylsäure oxydiert wird. Die Ketosäure reduziert man mit KOH und Hydrazinhydrat in Diäthylenglykol zu Pentadecylsäure (F 52,5° C).

In gleicher Weise werden Nondecylsäure (F 69° C) aus Cycloheptanon und Dodecylbromid und Behensäure (F 80° C) aus Cyclohexanon und Cetyl bromid aufgebaut.

A. Giller (Wiesbaden)

Stein, A., J. P. Gregor u. P. E. Spoerri, **Alkyl Derivatives of Iminodiacetic Acid** (Alkyl-Derivate der Imino-diessigsäure). (J. Amer. Chem. Soc. 77, 191, 1955.) (1 S.)

Durch Ersatz der Amino-Wasserstoffatome durch Carboxymethyl-Gruppen entstehen Verbindungen, die mit Erdalkalien und Zwischenschalenelementen sehr stabile Chelate bilden. Eine Reihe von Alkylderivaten der Imino-diessigsäure wurde durch Aminierung der Chloressigsäure in wäßriger alkalischer Lösung hergestellt. Bei vorläufigen Untersuchungen war zu beobachten, daß sich diese Verbindungen im Hinblick auf Metallionen ähnlich wie Imino- und Methylimino-diessigsäure verhalten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Caspary, E. A.-London, **The Immunological Properties of a Purified Human Fibrinogen** (Die immunologischen Eigenschaften von gereinigtem menschlichen Fibrinogen). (Biochem. J. 62, 13 P, 1956.) (5/8 S.)

Die Immunisierung von Kaninchen mit physikalisch-chemisch „reinem“ Fibrinogen vom Menschen ließ einen Antikörper entstehen, der in Spuren mit einigen Plasma-Proteinen verunreinigt war. Das bei der Digestion von Fibrinogen erhaltene Produkt behielt die immunologischen Eigenschaften des Fibrinogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Humphrey, J. H. und R. R. Porter-London, **An Investigation on Rabbit Antibodies by the Use of Partition Chromatography** (Untersuchung von Kaninchen-Antikörpern durch Anwendung der Verteilungschromatographie). (Biochem. J. 62, 93-99, 1956.) (5 1/2 S.)

Die Technik der Verteilungschromatographie wurde auf die Untersuchung der Antikörper im γ -Globulin angewandt, die Kaninchen bei verschiedenen Stufen der Immunität mit unterschiedlichen Antigenen entnommen waren. Die hier dargelegten Ergebnisse lassen vermuten, daß verschiedene Zellen, die unterschiedliche Globuline erzeugen können, für die Antikörperbildung maßgebend sind in Abhängigkeit von der Art der Injektion und der Dauer des Antigen-Reizes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krieg, A.-Darmstadt, **Elektrophoretische Untersuchungen an Hämolympheproteinen von Insekten und anderen Avertebraten.** (Naturwiss. 43, 60, 1956.) (1 S.)

Papierchromatographische Trennung durch Anfärben der Eiweißfraktionen mit Amidoschwarz und Differenzieren in Methanol-Eisessig 4:1. Mögen die erhaltenen Fraktionen auch nicht einheitlich sein, so dürften sie doch den Typen α und β des Wirbeltierblutes entsprechen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Marek, J. und W. Kloft-Würzburg, **Die Wirkung von Stichen der Zwiebellaus Myzus ascalonicus Donc. auf die Wasserpermeabilität der Epidermiszellen von Allium cepa.** (Naturwiss. 43, 65, 1956.) (3/8 S.)

Durch intrazellulären Stich unterbleibt wegen Zellentod meist die Plasmolyse, bei interzellulärem wird nach der Deplasmolyse-Zeitmethode in Wasser nach vorangegangener Plasmolyse in 0,8 mol KNO_3 eine Permeabilitätszunahme gefunden (s. über ähnliche Wirkung von Feuerwurz-Speichel auf Spirogyra; ebenda 42, 304, 1955).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Flemming, K.-Greifswald, **Schutz vor Röntgenhämolyse.** (Naturwiss. 43, 87, 1956.) (5/8 S.)

Zur Prüfung, ob auch Strahlenschutzstoffe die durch Röntgenbestrahlung (200 kV, 20 mA) erzielte Hämolyse und die vorausgehende Schwellung roter Zellen hemmen können, sind lichtelektrische Messungen der Durchlässigkeit von Zellaufschwemmungen vorgenommen worden. Bei solcher Wirkung von Cystein kommt es wie bei Glutathion auf den reduzierenden Einfluß der SH-Gruppe an; der Schutz ist von der Konzentration der vor der Strahlung gebotenen Substanzen abhängig.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Halsey, Y. D. u. H. Neurath-Seattle, Wash., **The Terminal Carboxyl Groups of Denatured Yeast Triosephosphatase Dehydrogenase** (Die endständigen Carboxyl-Gruppen bei denaturierter Hefe-Triosephosphatase-Dehydrogenase). (J. Biol. Chem. 217, 247, 1955.) (6 S.)

In 6-molarer Harnstofflösung war bei $\text{pH} = 8,0$ Carboxypeptidase aktiv. Die Wirkung der Carboxypeptidase auf Hefe-Triosephosphatase-Dehydrogenase läßt vermuten, daß die Dehydrogenase zwei Polypeptidketten enthält, die beide mit Methionin enden. Dazu macht die Carboxypeptidase noch Phenylalanin, Alanin und Valin frei.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lehmann, F. E., E. Manni und W. Geiger Bern, **Der Schichtenbau des Plasmalemmas von Amoeba proteus im elektronenmikroskopischen Schnittbild.** (Naturwiss. 43, 91, 1956.) ($\frac{1}{8}$ S.)

Die Außenseite des mindestens zweischichtigen Plasmalemma wird von dichtgepackten globulären Teilchen mucoproteidartiger Natur gebildet, die Innenseite von sehr viel derberem, Elektronen stark absorbierendem Material mit reichlich Mikrosomen und fibrillären Elementen (ob einer Folie stark kondensierten Hyaloplasmas?).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Campbell, D. H., P. Sturgeon u. J. R. Vinograd-Pasadena u. Los Angeles, **Separation of Complete and Incomplete Rh Antibodies by Centrifugation** (Trennung von kompletten und inkompletten Rh-Antikörpern durch Zentrifugierung). (Science 122, 1091, 1955.) ($1\frac{1}{2}$ S.)

Dargelegt werden die vorläufigen Ergebnisse einer Untersuchung zur Klärung der Frage, ob Rh-Agglutine von inkompletten Rh-Antikörpern durch Zentrifugation abgetrennt werden können. Sie zeigen, daß unter den beschriebenen Versuchsbedingungen die durch Salze agglutinierenden Antikörper schneller sedimentiert werden als die inkompletten. Ferner berechnen die Resultate zu der Hoffnung, daß praktisch vollständige Trennung der agglutinierenden und der nicht-agglutinierenden Typen von Antikörpern durch Zentrifugieren erreicht werden kann.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Kozloff, L. M. u. K. Henderson-Chicago, **Action of Complexes of the Zinc Group Metals on the Tail Protein of Bacteriophage T_2^{r+}** (Wirkung von Komplexen von Metallen der Zink-Gruppe auf das Schwanzprotein von Bakteriophage T_2^{r+}). (Nature 176, 1169, 1955.) ($1\frac{1}{2}$ S.)

Zinkionen ($m/100$) können T_2^{r+} nicht inaktivieren, aber werden verschiedene Komplexbildner einer Zinknitrat und T_2^{r+} enthaltenden Lösung zugefügt, so erfolgt rasche Inaktivierung des Virus, die irreversibel ist. Analoges gilt für die übrigen Metalle der Zinkgruppe. Ein besonders starker Effekt ist mit den Cyanid- und zum Teil auch mit den Jodid-Komplexen zu beobachten. Eine Inaktivierung läßt sich auch dann erreichen, wenn eine Reihe von Aminosäuren (wie z. B. $m/100$ Glykokoll oder Glutaminsäure) oder reinen Proteinen (wie z. B. Trypsin und Chymotrypsin bei 2 mg/cm^3) zur komplexen Bindung des Metalles zugesetzt werden.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Dreyer, W. J. u. H. Neurath-Seattle/Wash., **The Activation of Chymotrypsinogen. - Isolation and Identification of a Peptide Liberated During Activation** (Die Aktivierung von Chymotrypsinogen. - Isolierung und Identifizierung eines während der Aktivierung freigesetzten Peptids). (J. Biol. Chem. 217, 527, 1955.) ($12\frac{1}{2}$ S.)

Im Verlaufe der schnellen Aktivierung von Chymotrypsinogen wird ein einziges Peptid freigesetzt, das isoliert und als Serylarginin identifiziert werden konnte. Das Auftreten dieses Peptids ist ausschließlich mit der Umwandlung von π -Chymotrypsin in die δ -Form verknüpft. Die vorliegenden Ergebnisse werden dahin gedeutet, daß die Spaltung einer einzigen Peptidbindung zwischen Arginin und Iso-Leucin bei der Folge Leucyl-Seryl-Arginyl-Isoleucyl-Valin genügt, um enzymatische Aktivität beim Übergang von Chymotrypsinogen in

π -Chymotrypsin hervorzurufen. Die stattfindende chymotrypsin-katalysierte Reaktion bewirkt dann das Freiwerden des Dipeptids aus dem C-terminalen Anteil des π -Chymotrypsins.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Giri, K. V.-Bangalore, **Elektrophoresezone der Serumproteine in Agarose.** (Naturwiss. 43, 36, 1956.) ($\frac{1}{8}$ S.)

Eine für klinische Zwecke angepaßte Vereinfachung zur scharfen Trennung der drei Globuline vom Albumin.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kühn, A.-Tübingen, **Versuche zur Entwicklung eines Modells der Genwirkungen.** (Naturwiss. 43, 25, 1956.) (4 S.)

Hier werden unter andern papierchromatographische Unterschiede von Fluoreszenzmustern der Wildformen und bekannter Mutanten der Ephestia gezeigt und daraus auf verschiedenartige Beeinflussung der Ommochrome und Pteridine der Schmetterlingsmuster geschlossen. Weiter wird auf Fluorometerkurven der Augen hingewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stålfelt, M. G.-Stockholm, **Die Protoplasma-viskosität erdbewohnender Pflanzen und ihre Lichtempfindlichkeit.** (Protoplasma 45, 285, 1956.) (8 S.)

Wie die früher durch Belichten hervorgerufenen Veränderungen in der Blattgrünverlagerung zentrifugierter Helodea- und Spirogyra-Zellen mit Viskositätsverschiebungen interpretiert wurden, werden entsprechende Erscheinungen an andern Pflanzen kritisch untersucht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Erdmann, K.-Greifswald, **Versuche zur Aufhebung der koagulierenden Wirkungen von ultraviolett Licht und von Röntgenstrahlen auf Euglobulin mit Strahlen-Schutzstoffen.** (Protoplasma 45, 293, 1956.) (22 S.)

Trübungen durch UV- und Röntgenstrahlen werden durch Euglobulin verhindert und dieses selbst gegen die Koagulation durch UV- und Röntgenstrahlen geschützt durch Cystein, SH-Glutathion, Na-Thioglykolat, α -mono-Thioglycerin, Thioharnstoff, Ascorbinsäure, NaN_3 , NaNO_2 ; auf UV ist ebenso Thiosinamin, auf Röntgenstrahlen Rutin wirksam.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Diskus, A.-Wien, **Färbestudien an den Schleimkörperchen und Schleimausscheidungen einiger Euglenen.** (Protoplasma 45, 460, 1956.) (18 S.)

Bei Schleimkörperchen liegt die untere Grenze in pH-gestuftem Farbbadereihen um pH 4. Die beim Kriechen der Tiere ausgeschiedenen Schleimspuren sind mit vielen basischen Farbstoffen zu tingieren, Schleimfäden auf der Pellicula nur mit Cresylechtviolett (ob durch Koagulation verändert?). Häufig sind metachromatische Tönungen, die meist mit CaCl_2 auswaschbar sind. Ionisierte Farbstofflösungen beeinflussen das Vermögen zu metabolischen Bewegungen, vermutlich im Zusammenhang mit elektroadsorptiver Bindung der Kationen, während innere Plasmabewegungen nicht gestört werden; stärker als die Farbkationen schädigen permeierfähige Farbbasenmolekeln.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Weihe, K. v.-Hannover, **Die Bedeutung der Grenzflächenenergie für die Gestaltung der Zelle.** (Protoplasma 45, 327, 1956.) (133 S.)

Bei Untersuchung von Oberflächenentwicklung und Formänderung der Bryopsis-Zelle an verschiedenen Grenzflächen erweist sich Agar als gelöste Zellwandsubstanz von Einfluß auf die energetischen Verhältnisse der Zellwandgrenzfläche. Bei der Analyse der nach plasmatischer Schrumpfung beurteilten Dehnungsverhältnisse der Zellwände nach Einwirken verschiedener Agarlösungen in künstlichem Meerwasser bzw. Glukose wird aus der Abnahme des Breiten-Längen-Dehnungsverhältnisses mit steigender Agarkonzentration und aus einer Turgorerhöhung auf die Senkung der Grenzflächenenergie der Zellwand geschlossen, und aus der weiter untersuchten Plastidenverlagerung und der geprüften Adhäsion des Cytoplasmas an der Wand unter verschiedenen Versuchsbedingungen wird auf die Beeinflussung des Cytoplasmas durch die Zustandsänderungen an der Grenze Zellwand/Außenphase gefolgert. Auf sich anschließende Versuche zur Beeinflussung der Zellform auch anderer Objekte durch Änderung der Grenzfläche kann hier nur hingewiesen werden. Als Folgerung aus allen Versuchen ergibt sich, daß Änderungen der Grenzflächenenergie die Zellwandstoffe verändern und so auch die Benetzungserscheinungen variieren. Das zeigt sich wirklich an Spreitungswirkungen bei verschiedenen Mikroorganismen wie beim Solid-Surface-Effekt von Bakterien und dem Nachweise einer Wuchsstoffadsorption an Zellwänden. Ein abschließender Abschnitt handelt von modellmäßigen Rechnungen zu den physikalischen Grundlagen der analysierten Formänderungen und betrifft insbesondere die Abhängigkeit der Durchmesserverminderung der Zuwachsabschnitte von Änderungen der Grenzflächenenergie, die Druckverhältnisse an gekrümmten Grenzflächen und Voraussetzungen des Wachstums (Bereitstellung der erforderlichen Energien, Erhöhung des Innen- bzw. Senkung des Außendruckes), das Zusammenwirken exogener Stimulatoren und endogener Regulatoren der Grenzflächenenergie und die Möglichkeiten zur Deutung der spezifischen Zellgestaltung. (9½ S. Schrifttumsverzeichnis.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Slommski, P. P.-Paris, **Benzimidazol-Eindringung in die Hefezelle.** (Expt. Cell. Res. 10, 160, 1956.) (7½ S.)

Bemerkenswert ist die Methode des Permeationsnachweises am Absorptionsspektrum und die Berechnung der eingetretenen Mengen aus Lösungsvolumen V_0 und Konzentration C_0 vor Zugabe der Zellen, Volumen der Suspension V_m und deren Konzentration C_m und dem Zellvolumen V_c

$$\frac{V_0}{V_c} \left(\frac{C_0}{C_m} - 1 \right) + \left(1 - \frac{V_m - V_0}{V_c} \right).$$

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Davies, B. M. A. u. A. H. Gordon-London, **Ultrafiltration of the Parathyroid Hormone** (Ultrafiltration von Parathyroid-Hormon). (Biochem. J. 61, 646, 1955.) (5 S.)

Eine Methode zur Extraktion des Hormons und seine Fraktionierung werden beschrieben. Durch einen biologischen Test konnte gezeigt werden, daß durch Ultrafiltration eine vier- bis fünffache Reinigung des Präparates erreicht wird. Vorläufige

Untersuchungen durch Ultrazentrifuge und Elektrophorese ließen erkennen, daß das Produkt aus mehr als einer Molekelart besteht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Huber, E.-Wien, **Über den schädigenden Einfluß von Neutralrot auf Spirogyra-Zellen.** (Protoplasma 45, 491, 1956.) (16 S.)

Der basische Farbstoff wird vornehmlich im alkalischen Bereich von Zellsaft und Plasma angereichert. Die Schädigung (bereits nach 1 Min.) betrifft alle Organellen, bleibt aber aus bei andern Algen. Weniger schädlich sind Rhodamin B, Acridinorange, Brillanteresyl-, Toluidin- und sogar Methylenblau.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Cann, J. R. u. E. W. Clark-Denver, **Effect of Salt Concentration and p_H on the Rate of Virus Neutralization by Purified Fractions of Specific Antiserum** (Einfluß von Salzkonzentration und p_H -Wert auf die Geschwindigkeit der Virus-Neutralisation durch gereinigte Fraktionen von spezifischem Antiserum). (Biochim. et Biophys. Acta 18, 429, 1955.) (2½ S.)

Vorläufige Mitteilung über durchgeführte Untersuchungen zur Klärung des Einflusses von Salzkonzentration und p_H -Wert auf die Kinetik der Neutralisation von Bakteriophage T2r+ durch gereinigte Fraktionen von spezifischem Antiserum. Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem mittleren isoelektrischen Punkte der Serumfraktion und dem Einfluß der Salzkonzentration auf die Neutralisationsgeschwindigkeit in neutralen Lösungen festgestellt: je saurer der I.P. liegt, desto weniger wird bei Verringerung der Salzkonzentration die Geschwindigkeit erhöht; bei geringen Salzkonzentrationen erfolgt Inhibierung der Neutralisation durch die sauersten Fraktionen. Bei solchen p_H -Werten, die auf der sauren Seite des I.P. der Serumfraktionen liegen, haben die Ladungen der Viren und Antikörpermoleküle gleiches Vorzeichen. Werden diese Ladungen genügend groß, so wird die Vereinigung von Virus und Antikörper anscheinend deshalb verhindert, weil die Häufigkeit der Zusammenstöße durch die elektrostatische Abstoßung stark abnimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Polya, J. B.-Hobart/Tasm., **Inhibition of Cholinesterases by 1:2:4-Triazoles** (Inhibierung von Cholinesterasen durch 1,2,4-Triazole). (Nature 176, 1175, 1955.) (1 S.)

Durch eingehende Versuche konnte nachgewiesen werden, daß wasserlösliche 1,2,4-Triazole als Inhibitoren für Cholinesterasen wirken können. Im allgemeinen ist anscheinend die Wirkung geringer Triazolkonzentrationen aktivierend, die von höheren dagegen inaktivierend auf das Enzymsystem.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wolff, G., S. Fallab u. H. Erlenmeyer-Basel, **Über das Cu^{2+} -Bindungsvermögen einiger Aminosäuren und Peptide. Metallionen und biologische Wirkung.** (Experientia 11, 440, 1955.) (1½ S.)

Die Fähigkeit zur Bindung von Kupferionen wurde bei einigen Aminosäuren und Peptiden untersucht. Eine hierfür entwickelte direkte kolorimetrische Meßmethodik gestattet die Bestimmung von Vergleichswerten für gebundenes Cu^{2+} .

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Straub, F. B., A. Ullmann u. G. Acs-Budapest, **Enzyme Synthesis in a Solubilized System** (Enzym-Synthese in einem solubilisierten System). (Biochim. et Biophys. Acta 18, 439, 1955.) (1 S.)

Es wurde beobachtet, daß aus Tauben oder Schweinepankreas ein solubilisiertes System zu gewinnen ist, das Amylase zu synthetisieren vermag. Deshalb steht zu erwarten, daß solche solubilisierete Systeme die Lösung vieler noch offener Fragen ermöglichen werden, die im Zusammenhang mit der Untersuchung des Mechanismus der Proteinsynthese aufgetaucht sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Ellison, A. H. und W. A. Zisman, **Force-Area Properties of Films of Polyfluoroquaternary Ammonium-Compounds on Hydrocarbon Liquid Substrates** (Molekularer Platzbedarf in Filmen von polyfluorierten quaternären Ammoniumverbindungen auf flüssigen Kohlenwasserstoffen). (J. Phys. Chem. 59, 1233, 1955.) (1 S.)

Die fluorierten quaternären Ammoniumverbindungen bilden auf Mineralölen unlösliche Filme, in denen, wie Messungen mit einer empfindlichen Film-Waage zeigen, die Moleküle nur einen Platzbedarf von $18 \text{ \AA}^2$ /Molekül haben, also etwa die Hälfte des Bedarfs einer Paraffinkette. Wenn jedoch das Mineralöl polare Verunreinigungen enthält, bilden sich dünnere Filme aus und nach zwei Tagen wird ein konstanter Platzbedarf von $45 \text{ \AA}^2$ gemessen. In gleicher Weise bewirken organische Peroxyde einen Übergang vom bimolekularen zum monomolekularen Film.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Ballou, E. V.-Harvard, **Electroosmotic Flow in Homoionic Kaolinite** (Elektroosmotisches Fließen in Kaolinit von homogenem Ionenzustand). (J. Coll. Sci. 10, 450, 1955.) (11 S.)

Das elektroosmotische Fließen von Wasser wurde in homogenen Kaolinit-Ton-Systemen als Funktion von adsorbiertem Gegenion und Wassergehalt der Systeme untersucht. Es wurde versucht, die Ergebnisse mit den verschiedenen Theorien über elektroosmotisches Fließen in Einklang zu bringen. Die Beziehung zwischen elektroosmotischer Fließ- und hydraulischer Permeabilität bei verschiedenen Wassergehalten vertritt sich mit den elektrokinetischen Gleichungen von Helmholtz und Smoluchowski.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dray, S. u. K. Sollner-Bethesda, **Experimental Studies on Bi-ionic Potentials Across Permselective Membranes** (Experimental-Untersuchungen über biionische Potentiale an permselektiven Membranen). (Biochim. et Biophys. Acta 18, 341, 1955.) (12 S.)

Die theoretischen und experimentellen Beschränkungen für Messungen des dynamischen, biionischen Membranpotentials (B.I.P.) werden erörtert. Dieses Membranpotential entsteht zwischen Lösungen von zwei Elektrolyten derselben Konzentration mit verschiedenen „kritischen“, durch die Membran vertauschbaren, Ionen, und den glei-

chen „nicht-kritischen“ Ionenarten, denen gegenüber die Membran undurchlässig ist.

Das mit verschiedenen kritischen Ionenpaaren beobachtete B.I.P. (bei mehreren Typen von Kolloidum-Matrix-Membranen mit selektiver Kationen- und Anionen-Durchlässigkeit) bewies, daß die elektromotorische Wirksamkeit der verschiedenen Kationen und Anionen ihrer in der Hofmeister-Reihe eingenommenen Position entspricht. Untersucht wurde ferner die Abhängigkeit des B.I.P. von der Natur der nicht-kritischen Ionen, sowie von der Konzentration. Einige Probleme der Membranspezifität und ihre biologische Bedeutung werden kurz diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ghosh, B. N. u. K. C. Ray-Calcutta, **Electrophoretic Measurement of the True Zeta-Potential of Arsenious Sulphide Sol in the Region of Slow Coagulation** (Elektrophoretische Messung des wahren Zeta-Potentials von Arsensulfid-Solen im Gebiete der langsamen Koagulation). (Nature 176, 1080, 1955.) (1 S.)

Die durchgeführten Bestimmungen des wahren ζ -Potentials von Arsensulfidsolen im Gebiete der langsamen Koagulation bestätigten die frühere Schlußfolgerung der Autoren, daß für ein Kolloid eine gegebene Koagulationsgeschwindigkeit durch einen bestimmten Wert des ζ -Potentials charakterisiert ist, unabhängig von der Wertigkeit der verwendeten Gegenionen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schlögl, R. u. U. Schödel-Göttingen, **Über das Verhalten geladener Porenmembranen bei Stromdurchgang**. (Z. phys. Chem., N. F. 5, 372, 1955.) (25 $\frac{1}{2}$ S.)

Die Bestimmung der Konzentrationsverteilung der beweglichen Ionen im Innern einer Membran aus Ionenaustauschermaterial, die sich im elektrischen Feld einstellt, führte zu Ergebnissen, die im Widerspruch zur älteren Theorie stehen. Diese Diskrepanz wird durch den Einfluß einer elektroosmotischen Überführung gedeutet. Untersucht wurde ferner die Abhängigkeit der hydrodynamischen und elektroosmotischen Wasserdurchlässigkeit von der Konzentration der Außenlösung. Der Beitrag der Konvektion zur elektrischen Leitfähigkeit erreichte bei niedrigen Konzentrationen Werte bis zu 45%.

In einem mathematischen Anhang werden die Bewegungsgleichungen für die diskutierten Bedingungen integriert und der Konzentrationsverlauf bei hoher Stromdichte berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ghosh, B. N.-Calcutta, **Ermittlung des wahren Zeta-Potentials von Pyrex-Glaspulverpartikeln in Berührung mit Elektrolytlösungen**. (J. Indian Chem. Soc. 31, 273, 1954.) (4 $\frac{1}{2}$ S.)

Messungen des Strömungspotentials sowie Bestimmungen des ζ -Potentials auf elektroosmotischem Wege lieferten für Glaskapillaren andere Werte als für Diaphragmen aus Pulver des gleichen Glases (Wijga, Dissertation Utrecht 1946). Das liegt daran, daß bei der Korrektur hinsichtlich Oberflächenleitfähigkeit für das Diaphragma nicht die wirklichen Porenradien benutzt werden dürfen, sondern größere. Das Verhältnis der für die Kapillare unter Berücksichtigung der Geometrie ermittelten spezifischen Oberflächenleitfähigkeit zu derjenigen, die man für das Diaphragma zur Er-

zielung konsistenter ζ -Potential-Werte benutzen muß, erweist sich bei Verwendung von KNO_3 - und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen verschiedener Konzentration als konstant.

H. Corte (Mannheim)

Devanathan, M. A. V.-Colombo, Ceylon, **Eine Theorie der elektrischen Doppelschicht und die Interpretation differentieller Kapazitätskurven.** (Trans. Faraday Soc. **50**, 373, 1954.) (12 S.)

Unter grundsätzlicher Beibehaltung der Sternschen Theorie der elektrischen Doppelschicht wird die Vorstellung von deren Aufbau in einigen Punkten wie folgt abgewandelt: An der Metalloberfläche liegen adsorbierte Ionen, die in Richtung auf die Metalloberfläche desolvatisiert sind. Ihre Ladungsschwerpunkte liegen in der sog. Helmholtz-Ebene. Es werden nur Anionen oder Kationen, jedoch nicht beide adsorbiert. Daher gibt es nur eine Helmholtz-Ebene, deren Abstand zu der Metalloberfläche nur von den Ionen abhängt. Auf ihr liegen solvatisierte Anionen und Kationen in der sog. Gouy-Ebene. Zwischen diesen beiden Schichten liegen keine Ionen. Der Abstand zwischen ihnen hängt nur vom Lösungsmittel ab und ist vom Polarisationszustand der Metalloberfläche unabhängig. An die Gouy-Ebene schließt sich nach dem Inneren der Lösung die diffuse Schicht an. Auf der Basis dieser Vorstellungen wird eine Gleichung abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen der differentiellen Kapazität der Doppelschicht $dq/d\varphi$ und dem Potential der Elektrode in guter Übereinstimmung mit dem Experiment angibt (q = Summe der Ladungen der Helmholtz- und der Gouy-Schicht, φ = Potential der Metallelektrode). Charakteristisch ist das Auftreten des Quotienten dq_1/dq , d. i. die Änderung der Ladung der Helmholtz-Schicht mit der Gesamtbelegung der Elektrode. Der nach der Theorie berechnete Spannungsabfall in der Doppelschicht stimmt mit den aus der Elektrokapillarkurve erhaltenen experimentellen Werten ebenfalls gut überein.

H. Corte (Mannheim)

Richter, G. u. K. F. Borhöffer-Göttingen, **Membranpotentiale an Actomyosinmembranen.** (Z. phys. Chem., N. F. **5**, 294, 1955.) (11 S.)

Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen an Actomyosinmembranen definierte Membranpotentiale gemessen werden können. Werte für den isoelektrischen Punkt werden aus Membranpotential-pH-Kurven ermittelt und ihre Übereinstimmung mit solchen überprüft, die nach anderen Verfahren bestimmt wurden. Die Konzentration an fixierten Ladungen, sowie der isoelektrische Punkt werden durch die Gegenwart von Erdalkali-Ionen nicht beeinflusst.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Dobry, A.-Paris, **Sur l'effet électrovisqueux.** IV. (Über die Erscheinung der Elektroviskosität). (J. Chim. Phys. **52**, 809, 1955.) (5 S.)

Die Erscheinung der Elektroviskosität besteht in einer Zunahme der Viskosität einer Suspension von Partikeln, die ionisiert und von einer diffusen Doppelschicht umgeben sind. Sie ist die Summe von drei Effekten:

1. Verschiebung der diffusen Doppelschicht und damit zusätzliche Zerstreuung der elektrischen Energie (1. Effekt der Elektroviskosität oder Effekt von v. Smoluchowsky).

2. Zusätzliche Verschiebung eines Partikels infolge Zusammenstoß mit einem Teilchen, das sich in einer selbständigen Schicht befindet und mit einer anderen Geschwindigkeit bewegt (2. Effekt der Elektroviskosität oder Effekt von Overbeek).

3. Zunahme des hydrodynamischen Widerstandes auf Grund der Gestaltsänderung der Partikel infolge ihrer Ionisation; dieser Effekt tritt nur in Lösungen von fadenförmigen Polyelektrolyten auf (3. Effekt).

Viskositätsmessungen, die an fünf Suspensionen sphärischer, ionisierter Partikel mit dem Ostwald-Viskosimeter bei Abwesenheit und in Gegenwart von Elektrolyten durchgeführt wurden, zeigen klar den 1. und 2. Effekt der Elektroviskosität. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den nach der Theorie von v. Smoluchowski berechneten ist gut, wenn die Dicke der Doppelschicht von der Größenordnung der Partikelradien ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Dobry, A.-Paris, **Sur la validité de la loi de Stokes dans les suspensions de particules sphériques et la détermination du nombre d'Avogadro** (Über die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes in Suspensionen sphärischer Partikel und die Bestimmung der Avogadroschen Zahl). (J. Chim. Phys. **52**, 814, 1955.) (1 S.)

Für die mittlere Weglänge $\bar{L}$ eines sphärischen Partikels unter dem Einfluß der Brownschen Bewegung gilt nach dem Stokesschen Gesetzes

$$\bar{L}^2 = \frac{2RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} t,$$

und der Diffusionskoeffizient k ergibt sich in einfacher Weise hieraus zu $\frac{\bar{L}^2}{2t}$. Wenn Teilchenradius

und mittlere Weglänge oder Diffusionskoeffizient bekannt sind, kann man aus obigen Gleichungen die Avogadrosche Zahl berechnen.

Nun sind jedoch Suspensionen im allgemeinen nur stabil in Gegenwart von Elektrolyten. Das bedeutet, daß jedes stabile Suspensionspartikel eine elektrische Ladung trägt und von einer Wolke von Gegenionen umgeben ist, wodurch, zusätzlich zum hydrodynamischen, ein weiterer Widerstand gegen die Teilchenbewegung hervorgerufen wird. Die Berechnung der Avogadroschen Zahl liefert für solche Suspensionen also zu hohe Werte, und auch die Bestimmung der Radien von kolloiden Partikeln aus dem Diffusionskoeffizienten ist demnach fehlerhaft.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Hartung, H. A. u. O. K. Rice-Chapel Hill, **Some Studies of Spontaneous Emulsification** (Einige Untersuchungen über spontane Emulgierung). (J. Colloid Sci. **10**, 436, 1955.) (4 S.)

Nach Literaturangaben sollte bei Berührung von p-Xylol mit einer wäßrigen Lösung von Dodecylamin-hydrochlorid spontane Emulgierung eintreten. Es wird jedoch gezeigt, daß dies nicht der Fall ist, wenn das Dodecylamin-hydrochlorid sorgfältig gereinigt ist. Erst beim Schütteln bildet sich eine stabile Emulsion, die sich jedoch nicht im

thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Mit dem Hydrochlorid eines ungesättigten Amins wird selbst beim Schütteln keine stabile Emulsion erhalten. Mit einer Mischung der gesättigten und der ungesättigten Verbindung findet jedoch spontane Emulgierung statt. Das gereinigte Dodecylaminhydrochlorid allein bewirkt auch mit anderen organischen Flüssigkeiten keine spontane Emulgierung.

H. Lange (Düsseldorf)

Stutz, E. u. H. Deuel-Zürich, **Polyampholyte mit verschiedener Ladungsverteilung.** (Helv. Chim. Acta 38, 1757, 1955.) (7 1/2 S.)

Durch Kopolymerisation von bifunktionellen Monomeren, die außerdem noch saure und basische Gruppen tragen, können Polyampholyte hergestellt werden. Die Eigenschaften von Kopolymerisaten hängen in starkem Maße von der Anordnung der Monomeren in der Makromolekel ab. Kürzlich wurden sowohl statistische Kopolymere als auch Pfropf-Kopolymere aus Acrylsäure und 2-Vinylpyridin hergestellt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Symposium of the American Chemical Society New York, 126th Meeting, **Processes and Equipment for Air Pollution Control** (Verfahren und Ausrüstungen für die Kontrolle von Luftverunreinigungen). (Ind. Chem. Eng. 47, 931, 1955.) (51 S.)

In Beantwortung des großen Interesses von seiten der amerikanischen Industrie und Öffentlichkeit an Fragen der Beseitigung der zunehmenden Luftverunreinigung durch Rauche und Abgase wurde ein Symposium über diese Probleme von der American Chemical Society abgehalten. Neben der Anwendung elektrischer Staubabscheideverfahren wurde auch über neue Filterentwicklungen berichtet, mit denen ein sehr hoher Wirkungsgrad bei der Reinigung der Abgase erzielt werden könne.

Im einzelnen wurde über folgende Themen vorgetragen:

White, Harry J., Moderne elektrische Abscheideverfahren (8 S.).

Sproull, Wayne T., Über die Abscheidung von Rauchen und Nebeln mit hohem elektrischen Widerstand (4 1/2 S.).

Yellott, J. I. und P. R. Broadley, Ein Gerät zur Abtrennung von Flugasche bei hohen Drucken und Temperaturen (8 S.).

Silverman, Leslie, Edward W. Conners jr. und David M. Anderson, Mechanische elektrostatische Aufladung von Geweben zur Filterung der Luft (7 1/2 S.).

Snyder, C. A. und R. T. Spring, Überlegungen zur Filterung heißer Gase (6 S.).

Turk, Amos, Katalytische Reaktivierung von Aktivkohle in Luftreinigungsanlagen (6 S.).

Gerhard, Earl R. und H. F. Johnstone, Photochemische Oxydation von SO₂ in der Luft (4 1/2 S.).

Murk, Janet B., Literaturübersicht über das Gebiet „Luftverunreinigung“ (5 1/2 S.).

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Humphrey, Arthur E. und Gaden jr. und L. Elmer-New York, **Air Sterilisation by Fibrous Media** (Luftsterilisierung durch Faserstoffe). (Ind. Eng. Chem. 47, 924, 1955.) (7 S.)

Die Verfasser berichten über Untersuchungen an Glasfaserfiltern in bezug auf ihre Durchlässig-

keit für Mikroorganismen. Die Wirksamkeit der Filter zeigt eine bemerkenswerte Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit in der Weise, daß bei Strömungsgeschwindigkeiten von 30–60 cm/sec ein Maximum der Durchlässigkeit der Filter gefunden wurde. Die Filterwirksamkeit wächst sowohl bei höheren als auch bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten. Die Eindringtiefe der abgefangenen Sporen in dem Filtermaterial gehorcht einem logarithmischen Gesetz.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Holl, W. und R. Mühleisen, **Ein Kondensationskernzähler mit kontinuierlicher Übersättigung.** (Meteorol. Rdsch. 8, 165, 1955.) (4 S.)

Zur Bestimmung der Zahl der Aitkenkerne (Teilchen des atmosphärischen Aerosols mit Radien unter 0,1 μ) haben die Verfasser ein Gerät entwickelt, das eine kontinuierliche Registrierung der Meßwerte gestattet. Im Gegensatz zu den bisher allgemein verwandten Geräten, die auf der Expansionsmethode beruhen, wird bei dem neu entwickelten Kernzähler eine kontinuierliche Übersättigung durch Zumischung einer kleinen Menge Chlorwasserstoffgas zu wasserdampfgesättigter Luft erreicht. Die zu untersuchende Luft wird mit konstanter Geschwindigkeit (5 cm³/sec) durch die eigentliche Meßkammer gesaugt. Durch die Übersättigung wachsen die in ihr enthaltenen Aitkenkerne zu kleinen Tröpfchen an. Die Teilchenkonzentration wird mittels Lichtextinktion ermittelt. Parallelmessungen mit einem Expansionskernzähler zeigten gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Rau, W., **Größe und Häufigkeit der Chloridteilchen im kontinentalen Aerosol und ihre Beziehungen zum Gefrierkerngehalt.** (Meteorol. Rdsch. 8, 169, 1955.) (6 S.)

Der Verfasser führte während 9 Monate Zählungen und Größenbestimmungen der Chloridteilchen, die im atmosphärischen Aerosol enthalten sind, durch. Der Meßort befindet sich in Süddeutschland. Aus dem Zusammenhang mit den meteorologischen Faktoren ergibt sich, daß die Chloridteilchen maritimen Ursprungs sind. Die Ergebnisse der Messungen werden mit gleichzeitig durchgeführten Gefrierkernzählungen verglichen. Es wird kein Zusammenhang mit dem täglichen Gefrierkerngehalt der Luft beobachtet, so daß zu mindest über dem Kontinent Chloridteilchen als Gefrierkerne keine Rolle spielen dürften.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Holzappel, Luise-Berlin-Dahlem, **Anionenbeeinflussung der Quarzdialyse als Modellversuch zur Inhalationstherapie bei Staublungen.** (Z. Aerosolforsch. 4, 305, 1955.) (5 1/2 S.)

Die Verfasserin beschreibt Modellversuche, bei denen die Wirkung ionisierter Salze auf den Kieselsäuretransport bei der Dialyse untersucht wird. Die Zugabe geringer NaCl-Mengen zur Dialyseflüssigkeit hoben eine vorher bestandene Undurchlässigkeit der Membran für Kieselsäure auf. Aus den Verhältnissen im Eisenerzbergbau ist bekannt, daß verschiedene stark quarzhaltige Stäube nicht unbedingt zur Entwicklung von Silikosen führen.

Die Verfasserin konnte zeigen, daß Staubproben aus dem niedersächsischen Eisenerzbergbau hohe Dialysierbarkeit besitzen. Sie ist der Auffassung, daß für den SiO₂-Transport in erster Linie salzartige Bestandteile der Stäube verantwortlich sind,

die ihn anionisch beeinflussen. Die Kationen dagegen sind nur im Hinblick auf die Dissoziation der Salze von Bedeutung.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Nickels, Heinz, **Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung von Tröpfchengrößen und -verteilung aus ihrer Verdampfungszeit.** (Z. Aerosolforsch. 4, 357, 1955.) (12½ S.)

Der Verfasser beschreibt theoretische Überlegungen und Versuche, die Tröpfchengrößenverteilung von Spritzschleiern aus der Verdampfungszeit der Tröpfchen zu bestimmen. Die Verdampfung von Tröpfchen niedrigen Dampfdruckes (Weißöl, Spindelöl) erfolgt bei konstanter Temperatur und wird aus der Gewichtsabnahme, die auf einer Mikrowaage bestimmt wird, ermittelt. Die Anwendung des Verfahrens beschränkt sich auf Tröpfchengrößen über 50 μ .

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Dervichian, D. G.-Paris, **Les mousses: formation, stabilité, destruction** (Die Schäume: Bildung, Stabilität, Zerstörung). (Bull. Soc. Chim. France 1956, 15.) (8 S.)

Die Stabilität von Schaumlamellen ist an die Bedingung geknüpft, daß bei einer plötzlichen Vergrößerung eines Flächenelementes die Oberflächenspannung vorübergehend steigt, bei einer Verkleinerung sinkt, woraus ein elastisches Verhalten der Lamelle resultiert. Das ist dann der Fall, wenn die Kompressibilität des adsorbierten Filmes des Schaummittels weder zu klein noch zu groß ist und wenn zwischen den adsorbierten Molekülen beträchtliche Kohäsionskräfte herrschen. Beide Bedingungen sind bei Oberflächenkonzentrationen, die zwischen dem Sättigungspunkt und dem Verdampfungspunkt im zweidimensionalen Zustandsdiagramm liegen, am ehesten erfüllt. Die Kohäsionskräfte äußern sich in der langsamen Einstellung der Gleichgewichtsoberflächenspannung. Kompressibilität und Kohäsion sind, was die Art des Schaummittels betrifft, von der Löslichkeit, Zahl und Stellung der hydrophilen Gruppen im Molekül sowie von der Länge und Konfiguration der hydrophoben Gruppe abhängig. Die Bildung gemischter Filme, z. B. aus freier und ionisierter Fettsäure bei Seifen, kann einen günstigen Einfluß haben. Da bei Sättigung des Filmes die Schaumstabilität verschwindet, so kann durch Stoffe, die sich auf der Flüssigkeitsoberfläche ausbreiten und dort einen gesättigten Film bilden, die Schaumerzeugung verhindert oder ein bereits vorhandener Schaum zerstört werden. Ein guter Schaumzerstörer soll außerdem wenig löslich sein und gasförmige Filme bilden. Die „dichten“ Schäume, wie z. B. Rasierschäume, sind im Gegensatz zu den bisher betrachteten, aus relativ stark verdünnten Lösungen entstehenden Schäumen echte Dispersionen von Luftblasen in einer wäßrigen Phase, in der eine bestimmte mizellare oder flüssig-kristalline Struktur vorliegt, die für die Stabilität maßgebend ist.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Assoziationskolloide

Hutchinson, E., A. Inaba und L. G. Bailey-Stanford, **A New Interpretation of the Properties of Colloidal Electrolyte Solutions** (Eine neue Deutung der Eigenschaften von Kolloidelektrolytlösungen). (Z. physik. Chem. N. F. 5, 344, 1955.) (28 S.)

Lösungen von Kolloidelektrolyten oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) werden als Systeme aus zwei Phasen aufgefaßt, und zwar einer wäßrigen Phase und einer mizellaren Phase. Letztere wird speziell als „Pseudophase“ bezeichnet, weil Oberflächeneffekte an ihr nicht vernachlässigt werden dürfen. Die CMC gibt den „Sättigungsdampfdruck“ des Kolloidelektrolyten in der Mizelle an. Enthält das System außerdem noch einen in Wasser unlöslichen Stoff in solubiliertem Zustand, so wird die Pseudophase als eine Lösung des Solubilisats in der Mizelle aufgefaßt.

Es wurde experimentell geprüft, ob sich diese mizellaren Lösungen wie gewöhnliche makroskopische Lösungen verhalten. Die Versuche wurden mit Na-Decylsulfat, Na-Dodecylsulfat und Dodecylaminchlorhydrat als Kolloidelektrolyten sowie n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Oktylalkohol, n-Heptan, Cyclohexan, Benzol und Toluol als Solubilisaten durchgeführt. Die partiellen Molvolumina in der Mizelle sind gleich den Molvolumina der reinen Komponenten; dieses Verhalten entspricht einer idealen Mischung. Die als „Dampfdruckerniedrigung“ aufzufassende Herabsetzung der CMC durch das Solubilisat ist im allgemeinen geringer, als dem Raoultischen Gesetz entspricht. Die osmotischen Koeffizienten zeigen keinen außergewöhnlichen Verlauf. Versuche, die Mischungswärme ΔH_m der Komponenten in den Mizellen aus dem Wärmeeffekt beim Verdünnen bis zur Auflösung der gemischten Mizellen sowie aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Adsorbats in den Mizellen zu bestimmen, ergaben, daß ΔH_m für Alkohole mit zunehmender Kettenlänge gegen Null geht. Für Kohlenwasserstoffe sind die Ergebnisse weniger übersichtlich. Zusammenfassend wird aus den Ergebnissen geschlossen, daß sich die mizellaren Lösungen über einem größeren Konzentrationsbereich wie gewöhnliche annähernd ideale Lösungen verhalten. Die Änderung des Kraftpunktes durch solubilierte Stoffe wird durch eine Erniedrigung des chemischen Potentials des Kolloidelektrolyten in den Mizellen gedeutet.

H. Lange (Düsseldorf)

Abbot, A. D. und H. V. Tartar-Seattle/Wash., **The Micellar Radii of Dodecansulfonic Acid as Revealed by Diffusion Experiments at 25°** (Die Micell-Radien von Dodecylsulfonsäure, ermittelt durch Diffusionsmessungen bei 25°). (J. Phys. Chem. 59, 1193–1194, 1955.) (2 S.)

Die Diffusion von Dodecylsulfonsäure in HClO_4 -Lösung durch gesinterte Glasmembranen wird benutzt, um die Micellradien abzuschätzen. Die Perchlorsäure soll als „swamping agent“ den Einfluß der elektrischen Ladung auf die Beweglichkeit der Micellen unterdrücken. Die Radien nehmen linear mit wachsender Perchlorsäurekonzentration zu bis zu einem Punkte, wo eine neue Phase erscheint, was durch Opaleszenz der Lösung angezeigt wird.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Mysels, K. J. u. C. I. Dulin-Los Angeles, **Tracer Electrophoresis. III. The Mobility of the Na^+ Constituent in Sodium Lauryl Sulfate Solutions** (Elektrophorese mit Indikatoren. III. Die Beweglichkeit der Na^+ -Komponente in Natriumlaurylsulfatlösungen). (J. Colloid Sci. 10, 461, 1955.) (13 S.)

Unter Anwendung des radioaktiven Isotops ^{22}Na wurde die Beweglichkeit des Na in mizellaren Lösungen von Natriumdodecylsulfat bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Aus den Ergeb-

nissen konnten dann in Verbindung mit der von Stigter und Mysels (J. Phys. Chem. **59**, 45, 1955) gemessenen elektrophoretischen Beweglichkeit der Mizellen die Konzentrationen der nicht assoziierten Ionen und der Mizellen sowie der Dissoziationsgrad der Mizellen berechnet werden. Die Konzentration der Dodecylsulfat-Einzelionen ist von der Gesamtkonzentration annähernd unabhängig. Der erhaltene Dissoziationsgrad steht in guter Übereinstimmung mit dem von Stigter (l. c.) unter Zuhilfenahme der Theorie der Elektrophorese von Booth ermittelten Wert. Die Übereinstimmung wird als eine Bestätigung dieser Theorie angesehen. Der Dissoziationsgrad der Mizellen nimmt überraschenderweise mit steigender Konzentration etwas zu; eine Erklärung hierfür ist bis jetzt nicht möglich.

H. Lange (Düsseldorf)

Kushner, L. M. u. W. D. Hubbard-Washington, **Light Scattering and Micelle Structure in the System Sodium Dodecyl Sulfate – Sodium Chloride – Water** (Lichtstreuung und Struktur der Mizellen im System Natriumdodecylsulfat – Natriumchlorid – Wasser). (J. Colloid Sci. **10**, 428, 1955.) (7 ½ S.)

Das aus der Lichtstreuung nach der Methode von Debye berechnete Mizellengewicht für Na-Dodecylsulfat steigt mit zunehmender NaCl-Konzentration zunächst an, und zwar von 11400 in NaCl-freiem Wasser bis 24400 in 0,06 Mol/l NaCl. Bei weiterer Erhöhung der NaCl-Konzentration nimmt das Mizellengewicht kaum noch zu. Die Methode ist jedoch bei kleinen Elektrolytkonzentrationen unsicher. Darum ist es zweifelhaft, ob die Mizellen bei NaCl-Konzentrationen unter 0,06 Mol/l wirklich kleiner sind als bei höheren NaCl-Konzentrationen. Das bei höheren NaCl-Konzentrationen gefundene Mizellengewicht steht mit dem Modell einer kugelförmigen Mizelle, deren Durchmesser der zweifachen Moleküllänge entspricht, im Einklang.

H. Lange (Düsseldorf)

Wemelle, R.-Harnes, **Sur la corrélation entre les propriétés tensio-actives et diélectriques des alcoylsulfates de sodium** (Über die Beziehung zwischen den oberflächenaktiven und dielektrischen Eigenschaften der Natriumalkylsulfate). (J. Chim. Phys. **53**, 96–100, 1956.) (5 S.)

Für wäßrige Lösungen von Natriumalkylsulfaten (C_8 , C_{10} , C_{12} und C_{14}) werden Kurven für die Oberflächenspannung und die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration angegeben. Die Leitfähigkeit ist im untersuchten Bereich von 50 Hz bis 3300 MHz von der Frequenz unabhängig. Hieraus wird vorläufig geschlossen, daß die Mizellen symmetrisch gebaut sind. Jedoch soll dieser Schluß durch weitere Messungen bei noch kleineren Frequenzen bestätigt werden. Bei Mischlösungen aus der C_{10} - und der C_{12} -Verbindung treten ausgeprägte Maxima und Minima der Oberflächenaktivität und der Leitfähigkeit als Funktion des Mischungsverhältnisses auf. Dabei entspricht einem Maximum der ersteren immer ein Minimum der letzteren und umgekehrt. Bei C_{12} - C_{14} -Mischlösungen wird der gleiche Effekt, wenn auch in geringerem Maße, beobachtet. Nach einer nur angedeuteten Theorie soll eine Parallele zwischen Erhöhung der Oberflächenaktivität und Verminderung des Molvolumens des oberflächenaktiven Stoffes bestehen.

H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

Ruiz, J. C. u. D. M. C. MacEwan-Granada, **Nature of Calcium Sulphate Gels in Ethylene Glycol** (Natur von Calciumsulfat-Gelen in Äthylenglykol). (Nature **176**, 1169, 1955.) (½ S.)

Gilles Gel (Kolloid-Z. **126**, 154, 1952) wurde röntgenographisch untersucht. Dabei konnte bewiesen werden, daß Äthylenglykol an Stelle von Wasser zwischen den Gipschichten eingelagert werden kann. Die entstehenden $CaSO_4/C_2H_4(OH)_2$ -Komplexe bleiben bei Gegenwart von vielen organischen Lösungsmitteln stabil, aber werden zerstört, sobald Wasser auftritt, welches sehr schnell die Plätze der Glykol-Molekeln einnimmt. Es mißlang, die analogen Komplexe mit $CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$ herzustellen, trotzdem diese Verbindung mit Gips isomorph ist. Anscheinend erfordert die Gegenwart von Wasserstoffionen stärkere Bindung zwischen den Schichten, als dies bei Gips der Fall ist.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Thiele, H. u. G. Andersen-Kiel, **Membranen und Gele mit mizellarer Struktur**. (Z. Naturforschg. **10b**, 677, 1955.) (6¼ S.)

Durch partielle Entladung, Dehydratation und Vernetzung wurden aus anorganischen und organischen, natürlichen und synthetischen Kolloiden in Form von Fäden und Plättchen durch Ionen-diffusion mizellare Strukturen experimentell dargestellt, und zwar aus verdünnten wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser ionotropen Gele werden beschrieben. Erstmalig gelang die Lokalisation von Alginat in Braunalgen, was durch spezifische Anfärbungen bestätigt werden konnte. Mit dem Aufbau von Mehrstoffsystemen wurde begonnen, wobei das ionotrope Gel als Leitstruktur eine geordnete, internizellare Kristallisation auch von Hydroxylapatiten lenkt und leitet. Die Prüfung und Sicherung der Ausrichtung und des Ordnungszustandes der Fadenmizellen im Elektronenmikroskop wird beschrieben.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Thiele, H. und L. Langmaack-Kiel, **Ordnungsvorgänge bei Symplexen allein durch Ändern des pH-Wertes**. (Naturwiss. **43**, 56, 1956.) (⅞ S.)

Symplexe aus einem Kolloidkation oder -anion mit einem Amphiion kann man wie anisodiametrische Kolloidelektrolyte durch Eindiffundieren von Gegenionen zu einem Gel mit mizellarer Struktur ordnen, indem die Ladung der Polyelektrolyte oder der Amphiionen durch pH-Änderung zu einer Parallelisierung der Makromolekeln führt. Es liegt also ein neuer Weg zur Bildung von Thieles ionotropen Gelen (Kolloid-Z. **143**, 21, 1955, und früher) vor. Auch die hier dargestellten Symplexe zeigen optische Anisotropie, deren Grad mit dem der Quellung variiert. Bemerkenswert ist ferner die tabellarische Übersicht ionotroper Ordnungsvorgänge am Ende der Mitteilung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Thiele, H. und G. Andersen-Kiel, **Inversion der Doppelbrechung von Polyuronsäuren durch Trypaflavin**. (Naturwiss. **43**, 34, 1956.) (⅞ S.)

An dünnen Vertikalschnitten von Laminaria kommt zonenweise Aufeinanderfolge positiver Doppelbrechung der Alginsäure, isotrope Grenzzone, negative Doppelbrechung des Trypaflavinalginats und statistische Doppelbrechung durch

Übersättigung vor (Umkehr der Doppelbrechung an ionotropen Gelen durch den Farbstoff; vgl. auch Kolloid-Z. **143**, 21, 1955 und frühere Bde.). Auf weitere Befunde und die Deutung aus dem stöchiometrischen Aufbau sei hier nur hingewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Allfrey, V. G. u. A. E. Mirsky-New York, S. Osawa-Nagoya, **Protein Synthesis in Isolated Cell Nuclei** (Protein-Synthese im isolierten Zellkern). (Nature **176**, 1042, 1955.) (7 $\frac{1}{4}$ S.)

Es wird die Untersuchung der Protein-Synthese durch den isolierten Zellkern beschrieben, wobei besonders die Rolle der Deoxyribonukleinsäure (DNA) bei diesem Prozeß behandelt wird, ferner auch die Fähigkeit des Thymocytenkernes, seinen Energiebedarf durch die Synthese von energiereichen Phosphatbindungen zu befriedigen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jirgenson, B.-Houston, Texas, **The Intrinsic Viscosity of Serum Albumin** (Die Eigen- (= Intrinsic-)Viskosität von Serum-Albumin). (Makromol. Chem. **16**, 192, 1955.) (5 $\frac{1}{2}$ S.)

Die Viskositätszahlen für normales Albumin aus Menschenblut und Albumin aus Ochsenblut wurden bestimmt. Die dabei festgestellten Unterschiede sind vom Lösungsmittel (Ionenstärke, p_H) abhängig. Die hier veröffentlichten Werte von höchstgereinigten Proteinen sind geringer als die von anderen Autoren früher gefundenen Zahlen. In mäßig konzentrierten Lösungen (bis zu 8%) steigen die η_{sp}/c -Werte linear mit der Konzentration c an. In hochkonzentrierten Lösungen wird der Anstieg dieser Funktion stärker.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rees, E. D. u. S. J. Singer-New Haven, **Molecular Weight of Insulin in N,N-Dimethylformamide** (Molekulargewicht des Insulins in N,N-Dimethylformamid). (Nature **176**, 1072, 1955.) (1 S.)

Osmotische Untersuchungen des Insulins in N,N-Dimethylformamid ergaben für die Grundeinheit dieses Proteins ein Molekulargewicht von etwa 6000.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cunningham, L. W., R. L. Fischer und C. S. Vestling-Urbana, Ill., **A Study of the Binding of Zinc and Cobalt by Insulin** (Untersuchung der Bindung von Zink und Kobalt durch Insulin). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5703, 1955.) (5 S.)

Das Ausmaß der Bindung von Zink und Kobalt durch amorphes Insulin mit sehr geringem Zinkgehalt wurde durch Gleichgewichtsdialyse untersucht und der Einfluß steigender Mengen an gebundenen Metallionen durch das Verhalten in der Ultrazentrifuge und bei der Elektrophorese von Metall-Insulin-Komplexen bestimmt. Die Wechselwirkung zwischen Zink und Insulin ist offensichtlich reversibel, außer bei geringem Anteil an gebundenem Zink. Kobalt- wurden von Insulin viel schwächer als Zinkionen gebunden, ebenso Ferriionen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bailey, K. u. F. R. Bettelheim-Cambridge/Engl., **The Clotting of Fibrinogen. I. The Liberation of Peptide Material** (Das Gerinnen des Fibrinogens. I. Das Freisetzen von Peptidbestandteilen). (Biochim. et Biochim. Acta **18**, 495, 1955.) (9 S.)

Mit Hilfe der DNP-Methode durchgeführte Versuche ergaben, daß die N-terminalen Aminosäurereste im Rinder-Fibrinogen Glutaminsäure (1 Mol je 265 000 g Protein) und Tyrosin (1 Mol je 150 000 g) sind, während im Fibrin Glykokoll (1 Mol je 125 000 g) und Tyrosin (1 Mol je 150 000 g) gefunden wurden. Die Zusammensetzung des durch Carboxypeptidase in Freiheit gesetzten Aminosäurengemisches ist für Fibrinogen und Fibrin ähnlich; in beiden Fällen ist Phenylalanin der Hauptbestandteil. Beim Gerinnen wird aus Fibrinogen Peptid-Material in Freiheit gesetzt. Die in Fibrinogen, aber nicht in Fibrin vorhandene N-terminale Glutaminsäure bildet diejenigen Kettenenden, die abgespalten werden, während das N-terminale Glykokoll in Fibrin den „Stamm“ darstellt, der am Haupt-Körper des Proteinmoleküls zurückgelassen wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraenkel-Conrat, H.-Berkeley, **The Reaction of Tobacco Mosaic Virus with Iodine** (Die Reaktion von Tabakmosaikvirus mit Jod). (J. Biol. Chem. **217**, 373, 1955.) (9 S.)

1. Die Behandlung von Tabakmosaik-Virus mit Jod bei neutraler Reaktion überführt die Sulfhydryl- in die stabile Sulfenyl-Jodid-Gruppe.

2. Bei der Denaturierung des Nukleo-Proteins bewirkt die Sulfenyl-jodid-Gruppe dessen typische Reaktivität und Instabilität.

3. Die SH-Gruppen der anderen Proteine werden unter den gleichen Bedingungen in der Hauptsache zu Disulfidbindungen oxydiert.

4. Verschiedene Folgerungen aus diesen Befunden werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vallee, B. L. u. H. Neurath-Boston u. Seattle, **Carboxypeptidase, a Zinc Metalloenzyme** (Carboxypeptidase, ein Zink-Metalloenzym). (J. Biol. Chem. **217**, 253, 1955.) (9 S.)

Quantitative Emissionsspektroskopie und chemische Analyse haben bewiesen, daß kristallisierte Carboxypeptidase aus Pankreas ein Zink-Metalloprotein ist, das ein Zinkatom pro Proteinmolekül enthält. Seine enzymatische Aktivität läßt sich durch bestimmte Chelatbildner inhibieren. Zink ist strukturelle wie auch funktionelle Komponente der Carboxypeptidase und nimmt teil am katalytischen Wirkungsmechanismus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goring, D. A. I. und C. Chepeswick-Halifax, **Sedimentation of Naturally Occurring Polyelectrolytes** (Sedimentation von in der Natur vorkommenden Polyelektrolyten). (J. Coll. Sci., **10**, 440, 1955.) (9 $\frac{1}{2}$ S.)

Eine Invarianz der Sedimentationsgeschwindigkeit mit dem Molekulargewicht wurde bei bestimmten Konzentrationen der Polyelektrolyte Natrium-Carrageenat und Natrium-Alginat beobachtet. Dieses Ergebnis wird durch ein Netzmodell gedeutet, das bei geringen Konzentrationen auseinanderbricht und so die individuelle Sedimentation der Moleküle gestattet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cowan, P. M., St. McGavin u. A. C. T. North-London, **The Polypeptide Chain Configuration of Collagen** (Die Polypeptidketten-Konfiguration des Kollagen). (Nature 176, 1062, 1955.) ($2\frac{3}{4}$ S.)

Die Autoren halten folgende Kollagenstruktur für wahrscheinlich: Es liegen 3 Ketten des Poly-l-Prolin-Typus vor, die so modifiziert sind, daß $3\frac{1}{2}$ Reste auf eine Spiralwindung fallen. Der Zusammenhalt der Ketten wird durch ein System von NH...O-Wasserstoffbindungen zwischen den Resten besorgt, die auf ungefähr gleichem Achsen-niveau liegen, was eine weitere Stabilisierung der Struktur bewirkt. Auch die Konstanz des Aminosäuren-Resteanteiles pro Windung wird durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung erreicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Firket, H., S. Chevrement-Combaire und M. Chevrement-Liège, **Action of Ribonuclease on Living Cells in vitro and Synthesis of Deoxyribonucleic Acid** (Einwirkung von Ribonuklease auf lebende Zellen in vitro und Synthese von Deoxyribonukleinsäure). (Nature 176, 1075, 1955.) (1 S.)

Histospektrophotometrische Messungen wurden durchgeführt, um zu klären, wie die Hydrolyse von Ribonukleinsäure den Deoxyribonukleinsäure-Metabolismus beeinflußt. Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß Ribonukleinsäure nicht an der Synthese von Deoxyribonukleinsäure beteiligt ist, aber doch irgendwie notwendig ist für die normale Mitose dieser Substanz.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sharp, D. G. und M. J. Buckingham-Durham, **Electron Microscopic Measure of Virus Particle Dispersion in Suspension** (Elektronenmikroskopische Messung der Virus-Teilchenverteilung in Suspension). (Biochim. and Biophys. Acta 19, 13, 1956.) (9 S.)

Eine neue Methode zur Bestimmung des Dispersionsgrades einer Viruspartikel-Aufschlammung aus Elektronenmikrographien der Virusteilchen erfordert die Ablagerung der Teilchen auf einer Agar-Oberfläche und die anschließende Replikation für die Elektronen-Mikrographie. Beispiele werden angegeben für die Schwankungen der Bestimmungs-werte unter bestimmten Bedingungen, wie sie beim Studium gereinigter Virusaufschlammungen auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cohn, W. E. und R. Markham-Cambridge, Engl., **Nucleotide Sequences in Yeast Ribonucleic Acid** (Nukleotid-Folgen in Hefe-Ribonukleinsäure). (Biochem. J. 62, 17P, 1956.) ($\frac{2}{3}$ S.)

Handelsübliche umgefällte Hefe-Ribonukleinsäure wurde 2,5 Minuten mit 6n-Salzsäure bei 20° behandelt, neutralisiert und in die bekannten Polynukleotid-Fractionen getrennt durch Papierchromatographie. Die isolierten Mononukleotide wurden chromatographisch und spektralanalytisch identifiziert. Die unverletzten Dinukleotide wurden nach der Hydrolyse zur Bestimmung ihrer Struktur chromatographiert. Dabei ergab sich, daß auch die früher nicht festgestellten Nukleotid-Folgen ebenfalls in Ribonukleinsäure auftreten, und zwar in Mengen, die nicht viel von der der anderen Folgen abweichen. So sind also anscheinend alle möglichen Folgen von Dinukleotiden in Hefe-Ribonukleinsäure vertreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goulden, J. D. S.-Reading, **Infra-Red Absorption Spectra and Protein-Sugar Interactions** (Ultra-rot-Absorptionsspektren und Protein-Zucker-Wechselwirkung). (Nature 177, 85, 1956.) ($\frac{1}{2}$ S.)

Die Untersuchung der Absorptionsspektren im Ultraroten von biologischen Präparaten lieferte beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der erwarteten Additivität der Absorptionsbanden für die Protein- und Kohlenhydratstrukturen. Dieser Befund bestätigt das Vorliegen von Wechselwirkungen zwischen Protein und Zucker. Als Demonstrationsbeispiel diente der Vergleich der Spektren für eine Mischung aus Casein und Lactose mit denjenigen der reinen Komponenten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dale, W. M. und C. Russell-Manchester, **A Study of the Irradiation of Catalase by Ionizing Radiations in the Presence of Cysteine, Cystine and Glutathione** (Untersuchung der Bestrahlung von Katalase durch ionisierende Strahlen in Gegenwart von Cystein, Cystin und Glutathion). (Biochem. J. 62, 50-57, 1956.) (7 S.)

Katalase wurde der Einwirkung von Röntgen-, Beta- und Gammastrahlen ausgesetzt und der Einfluß auf Aktivität, elektrophoretisches und chromatographisches Verhalten, wie auch das UV-Spektrum des Enzyms untersucht. Die festgestellten starken Effekte erfuhren eine Abschwächung, wenn während der Bestrahlung Cystein, Cystin oder Glutathion in der Lösung vorhanden waren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Huennekens, F. M.-Seattle/Wash., **Flavin Nucleotides and Flavoproteins** (Flavin-Nukleotide und Flavo-Proteine). (Experientia 12, 1-6, 1956.) (6 S.)

Kurzer Überblick über den gegenwärtigen Entwicklungsstand auf dem Gebiete der Flavoproteine und Flavonukleotide. Beschrieben werden verbesserte chromatographische Methoden für die Isolierung von Flavonukleotiden, sowie die Identifikation und analytische Unterscheidung dieser Substanzen. Drei Klassen von Flavinen (Vitamin-Analoga, Flavin-Nukleotide und Flavin-Dinukleotide) werden im Hinblick auf verschiedene Eigenschaften, einschließlich chemischer und enzymatischer Bildung, wie auch hinsichtlich des enzymatischen Abbaues besprochen. Die bekannten Flavoproteine sind unter Angabe der katalysierten Reaktion in einer Tabelle zusammengestellt. Für jedes Enzym werden das Flavin und die anderen prosthetischen Gruppen angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McFarlane, A. S.-London, **Labelling of Plasma Proteins with Radioactive Iodine** (Markierung der Plasma-Proteine mit radioaktivem Jod). (Biochem. J. 62, 135-143, 1956.) (9 S.)

Kaninchenplasma-Proteine wurden mit ^{131}I nach verschiedenen Verfahren jodiert und ihr Verhalten mit demjenigen von ^{14}C -markierten Proteinen verglichen. In fast allen Fällen wurden die jodierten Proteine schneller entfernt. Besonders dann, wenn 6 oder mehr Jodatome pro Proteinmolekül substituiert wurden, war eine Art Denaturierung zu beobachten, worauf die Versuchstiere durch sehr rasche Entfernung der veränderten Moleküle aus dem Plasma reagierten.

Ferner wird eine Methode beschrieben, die die Markierung des gesamten Plasmas oder der einzelnen Plasma-Proteine im abgetrennten Zustand

gestattet bei Verwendung von ^{131}J (0,5 Atome Jod pro Eiweiß-Molekül), wobei die jodierten Albumine und Globuline sich genau so verhalten wie ^{14}C -markierte Proteine.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schramm, G., J. W. Schneider und A. Anderer-Tübingen, **Zur Bestimmung der Amino-Endgruppen verschiedener Hämoglobine und des Tabakmosaikvirus mit Phenylisothiocyanat.** (Z. Naturforsch. **11b**, 12, 1956.) ($8\frac{1}{2}$ S.)

Die Methoden zur Trennung und Identifizierung der Thiohydantoine wurden verbessert. Die Endgruppen der Hämoglobine von Rind, Pferd und Mensch wurden bestimmt. Im Gegensatz zu den Befunden anderer Autoren ergaben sich hier bei allen Hämoglobinen 4 Endgruppen je Molekül. Im Tabakmosaikvirus-Molekül ist keine Aminoendgruppe nachweisbar.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lasch, F. und G. Schneider-Villach, **Papierchromatographische Aminosäurebestimmungen in biologisch wirksamen Insulinultrafiltraten.** (Z. Vitamin-Hormon-Fermentforsch. **7**, 81, 1955.) ($10\frac{1}{2}$ S.)

10-20% der Polypeptidketten des Altinsulins sind ultrafiltrierbar. In den Ultrafiltraten entsprechen C, H und Zn quantitativ den Werten der Ausgangssubstanz, während aber N auf etwa ein Zehntel zurückgegangen ist, Albumosen- und Peptonreaktion negativ sind und der S-Gehalt wesentlich vermindert ist. Letzteres läßt sich durch Zugabe von Ascorbinsäure zum Ausgangsinsulin vor der Ultrafiltration teilweise verhindern. Die Aminosäurezusammensetzung von Ausgangsinsulin und Ultrafiltrat ist, abgesehen vom Fehlen des Tyrosin-Fleckens beim Ultrafiltrat, nach dem Ergebnis der papierchromatographischen Bestimmung in allen Fällen die gleiche.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hart, R. G.-Berkeley, **Reactivation of Partially Degraded Tobacco Mosaic Virus** (Reaktivierung von teilweise abgebautem Tabak-Mosaik-Virus). (Nature **177**, 130, 1956.) (1 S.)

Anscheinend ist die strukturelle Unversehrtheit der Ribonukleinsäure Voraussetzung für die infektiöse Aktivität des Tabakmosaikvirus, während es nicht darauf ankommt, daß der Proteinanteil intakt ist. Es wurden Versuche durchgeführt mit dem Ziel, eine Reaktivierung des Virus nach der Hitze-denaturierung mit einem Netzmittel zu erreichen, daß das bei dieser Prozedur zerstörte Protein ersetzen sollte, die auch erfolgreich waren. Der reaktivierte Virus wurde einer Reihe von biologischen Testen unterworfen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fredericq, E.-Liège, **Interactions de protéines et d'iones en solution. II. Energie d'association de la sérumalbumine et d'anions organiques** (Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Ionen. II. Assoziationsenergie von Serumalbumin und organischen Anionen.) (Bull. Soc. Chim. Belges **64**, 639, 1955.) (19 S.)

Die Bindung von Pikrat, Tropaeolin, Flavianat, Naphtholorange, Indigodi-, tri- und -tetrasulfonat-anionen durch Serumalbumin bei pH 4,7 und 3,5 wurde durch Dialyse bei 25° bestimmt. Die theoretischen Grundlagen der experimentellen Kurven werden diskutiert. In Lösungsmittelmischungen

wurden die Assoziationskonstanten zwischen Anionen und Serumalbumin oder Insulin bei den pH-Werten 3,5 und 6,6 ermittelt. In allen Fällen erfuhren die Werte eine starke Abschwächung in 20% Dioxan und verschwand praktisch ganz in 40% Dioxan. Diese Tatsachen vertragen sich mit der Hypothese, daß die elektrostatischen Wechselwirkungen dann stark übertroffen werden von den van der Waals-Kräften, die zwischen Proteinen, großen Anionen und Lösungsmittelmolekülen untereinander auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Isliker, H. C. und R. N. Antoniadis-Harvard, **Fractionation of Antibodies from Human γ -Globuline with Zinc Salts** (Fraktionierung von Antikörpern aus menschlichem γ -Globulin mit Zinksalzen). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5863, 1955.) ($4\frac{1}{2}$ S.)

Die Löslichkeit von γ -Globulin wurde in einem wäßrigen System als Funktion von pH-Wert und Ionenstärke bei Gegenwart verschiedener Zink-Ionen und Chelatbildnern untersucht. Anscheinend variiert die Löslichkeit des Zink-Protein-Komplexes von Antikörper zu Antikörper.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harrington, W. F.-Kopenhagen, **The Liberation of Acid and Base Binding Groups on Denaturation of Ovalbumin** (Die Befreiung von Säuren- und Basen-bindenden Gruppen bei der Denaturierung von Ovalbumin). (Biochim. et Biophys. Acta **18**, 450, 1955.) ($1\frac{1}{2}$ S.)

Es wurde beobachtet, daß die Denaturierung von Ovalbumin in Gegenwart von Guanidinchlorid das Freiwerden von Säuren- und Basen-bindenden Gruppen zur Folge hat, was bei der Messung im Jacobson-Léonis-Auto-Titrator festzustellen ist. Die Meßergebnisse lassen vermuten, daß 8 Tyrosyl-Carboxylat-Wasserstoffbindungen durch einen gemeinsamen Angriff von 8 Guanidin-Ionen gespalten werden. Dieser Prozeß kann verantwortlich sein für die Entfaltung bestimmter Bezirke der sekundären Struktur. Diese Deutung bestätigt die Bedeutung der für die Stabilisierung wichtiger Bezirke der Sekundärstruktur von mehreren Seiten geforderten Tyrosyl-Carboxylat-Bindung. Möglicherweise ist eine solche stabilisierende Brücke auch bei anderen Proteinen von Wichtigkeit, wie z. B. Serumalbumin, Lysozym und Ribonuklease, wo nicht-ionogene phenolische Hydroxylgruppen im nativen Protein nachgewiesen werden konnten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Woodin, A. M.-London, **The Free Amino-Group of Soluble Feather Keratin** (Die freie Amino-gruppe des löslichen Feder-Keratins). (Nature **176**, 1117, 1955.) (1 S.)

Es wird eine Endgruppenbestimmung an oxydiertem Federkeratin beschrieben. Das Versagen der α -Aminogruppen bei der Reaktion mit Hydroxylionen oder mit Fluoro-Dinitrobenzol ist ein Beweis für zyklische Struktur des Proteins.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lück, H. u. F. J. Joubert-Windhoek u. Pretoria, **Der Einfluß verdünnter H_2O_2 -Lösungen auf Molkenproteine.** (Biochem. Z. **327**, 221, 1955.) ($9\frac{1}{2}$ S.)

Der Einfluß verdünnter H_2O_2 -Lösungen auf Molkenproteine, besonders krist. β -Laktoglobulin, wurde untersucht. Bei letzterem Protein zeigten die

Lösungen nach 7 Tagen nur geringfügige Veränderungen (Vergleichsuntersuchungen an krist. Serumalbumin ließen unter den gleichen Versuchsbedingungen keine Veränderung erkennen). Die Untersuchungen in der Ultrazentrifuge lassen jedoch eine Dissoziation des β -Laktoglobulins unter dem Einfluß von H_2O_2 vermuten: die Sedimentationskonstante hat nur noch den halben Wert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McLaren, A. D.-Berkeley, **Relation among Cystine Content, Molecular Weights and Ultraviolet Sensitivity of Proteins** (Beziehung zwischen Cystin-Gehalt, Molekular-Gewichten und UV-Empfindlichkeit der Proteine). (Biochim. & Biophys. Acta 18, 601, 1955.) (1 S.)

Der reziproke Wert des Cystingehaltes wurde als Funktion des Molekulargewichtes für 10 Proteine aufgetragen, um eine Entscheidung herbeizuführen zwischen der Gültigkeit der vom Autoren gefundenen Beziehung (nach der die Quantenausbeute bei der Inaktivierung von spezifisch aktivem Protein umgekehrt proportional dem Molekulargewicht sein soll) und der von Setlow behaupteten direkten Proportionalität zwischen Quantenausbeute und Cystingehalt der Enzyme. Wären beide Ausdrücke korrekt, so müßten die Molekulargewichte der Proteine und die reziproken Werte des Cystingehaltes (in %) einander direkt proportional sein. Die Auswertung der zur Verfügung stehenden Werte ließ jedoch keine eindeutige Entscheidung zu.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Eastoe, J. E.-London, **The Amino Acid Composition of Mammalian Collagen and Gelatin** (Die Aminosäuren-Zusammensetzung von Säugetier-Kollagen und -Gelatine). (Biochem. J. 61, 589, 1955.) (12 S.)

Durch Ionenaustausch-Chromatographie wurde die Aminosäuren-Zusammensetzung von Kollagen und Gelatine bei 5 verschiedenen Säugetierarten (Mensch, Ochse, Schwein, Wal und Känguruh) bestimmt. Bei den Landtieren waren keine wesentlichen Unterschiede in der A.S.-Zusammensetzung festzustellen. Die Zusammensetzung der Gelatine war in allen Fällen ähnlich derjenigen des zugehörigen Kollagens, jedoch war der Tyrosingehalt stets geringer. Eine weitere Verringerung des Tyrosingehaltes wurde bei der Fraktionierung der Gelatine mit Äthanol erreicht. Noch konnte nicht bewiesen werden, ob Tyrosin überhaupt ein wirklicher Kollagenbestandteil ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saifer, A. u. H. Corey-Brooklyn, **Electrophoretic Mobility-Ionic Strength Studies of Proteins** (Elektrophoretische Beweglichkeit-Ionenstärke-Untersuchungen von Proteinen). (J. Biol. Chem. 217, 23, 1955.) (7 1/2 S.)

Eine bereits früher berichtete Methode zur Unterfraktionierung von reinem menschlichen Serumalbumin durch Elektrophorese in vier deutliche Grenzen wurde angewandt auf Lösungen von gereinigtem Rinderserum- und Eieralbumin. Obwohl bekannt ist, daß diese Albumine wechselseitig immunochemisch reagieren und sich nur durch bestimmte quantitative Methoden unterscheiden lassen, lieferten sie verschiedene Elektrophorese-Diagramme bei der Analyse in Acetatpuffer ($pH = 4,0$, Ionenstärke = 0,04). Unterschiede bestehen hinsichtlich Zahl und Form der Grenzen und der Fläche unterhalb der Maxima für die verschie-

denen Arten. Hier liegt also ein experimenteller Beweis dafür vor, daß elektrophoretische Eigenschaften (im Unterschied zu immunochemischen Methoden) von physiologisch verwandten Proteinen, wie sie sich bei der Bestimmung in der Nähe des iso-elektrischen Punktes in Puffern geringer Ionenstärke zeigen, ein sehr empfindliches Mittel zur Entdeckung feiner Differenzen zwischen sehr ähnlichen Eiweiß-Molekülen bilden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Silvén, B. u. E. J. Ambrose, Stockholm u. London, **Birefringent Fibres of Hyaluronic Acid** (Doppelbrechende Fasern aus Hyaluron-Säure). (Biochim. & Biophys. Acta 18, 587, 1955.) (1 S.)

Gut orientierte Hyaluronat-Fasern wurden hergestellt, die sich für Struktur-Untersuchungen eignen. Das gewonnene Präparat zeigte eine Teilchengröße von etwa 60000. Als maximaler Wert der Strömungsdoppelbrechung ergab sich 0,015. Das Vorzeichen war positiv wie bei den meisten natürlichen Fasern; die Größenordnung des Meßwertes entspricht dem der Zellulose.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Garret, R. R. und P. J. Flory-Ithaca, N.Y., **Evidence for a Reversible First Order Phase Transition in Collagen-Diluent Mixtures** (Anzeichen für einen reversiblen Phasenübergang erster Ordnung in gequollenem Kollagen). (Nature 177, 176-178, 1956.) (1 1/2 S.)

Die thermische Schrumpfung von Kollagen kommt einem Schmelzprozeß gleich, entspricht also dem Übergang vom kristallinen in den amorphen Zustand. Von Kollagen aus Rinder-Sehnen, das in Äthylenglykoldampf bis auf ein bestimmtes Volumen gequollen, in Dilatometern rasch auf die Umwandlungstemperatur erhitzt und dann sehr langsam abgekühlt wurde, sind Volumen-Temperatur-Kurven aufgenommen worden. Das Kollagen zeigt eine wohldefinierte Schmelztemperatur, zeitabhängige Rekristallisation und gleichen Schmelzpunkt nach Rekristallisation. Berechnungen der Enthalpie und Entropie lassen den Schluß zu, daß im kristallisierten Kollagen ein hoher Ordnungsgrad herrscht und daß das Kollagenmolekül in flüssigem Zustand eine willkürliche, zufällige Konfiguration besitzt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Imoto, M. und S. Kiriyaama-Osaka, **Studies on the Mechanism of Mastication of Rubber. IX. Scission of Squalene Molecule with Benzoate Free Radical** (Studien über den Mechanismus der Mastizierung von Kautschuk. IX. Spaltung des Squalen Moleküls mit freiem Benzoat-Radikal). (J. Polym. Sci. 18, 389, 1955.) (4 S.)

Es wird gezeigt, daß Squalen (als Modells-substanz für Kautschuk) durch Benzoylperoxyd in Isopren-Einheiten gespalten wird. Die Identifizierung der Spaltprodukte erfolgt über den Isopren-dialkohol als Isopren-dialkohol-3,5-dinitrobenzoat. Aus den Versuchsergebnissen wird gefolgert, daß auch bei der Mastizierung von Kautschuk durch Radikalbildner eine Spaltung der $-CH_2-$ CH_2 -Bindung eintritt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Iszent-Györgyi, A. G. und M. Borbiero-Woods Hole, Mass., **Depolymerization of Light Meromyosin by Urea** (Depolymerisation von leichtem Meromyosin durch Harnstoff). (Arch. Biochem. Biophys. 60, 180, 1956.) (18 S.)

Leichtes Meromyosin depolymerisiert durch Harnstoff unter hier beschriebenen spezifischen Bedingungen in Untereinheiten mit einem Molekulargewicht von 4600. Diese Protomyosine genannten Untereinheiten sind anscheinend nach Größe und Gestalt einheitlich, aber verschieden in der Aminosäurezusammensetzung. Die mögliche Bedeutung der Protomyosine in der Struktur des leichten Meromyosins und für die Kontraktionsfähigkeit wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miller, K. D. und W. H. Seegers-Detroit, Mich., **The Preparation of a Carbohydrate Fraction from Prothrombin and its Chemical Nature** (Die Gewinnung einer Kohlenhydratfraktion aus Prothrombin und ihre chemische Natur). (Arch. Biochem. Biophys. **60**, 398, 1956.) (3 S.)

Beschreibung eines für die Abtrennung eines Polysaccharides aus gereinigtem Prothrombin entwickelten Verfahrens. Es wird vermutet, daß es sich hier um ein Polymerisationsprodukt der Glucose handelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shore, V. G. und A. B. Pardee-Berkeley, Calif., **Fluorescence of Some Proteins, Nucleic Acids and Related Compounds** (Fluoreszenz einiger Proteine, Nukleinsäuren und verwandter Verbindungen). (Arch. Biochem. Biophys. **60**, 100, 1956.) (7½ S.)

Es wird eine einfache Methode zur Messung der Fluoreszenzstärken von Substanzen in Lösung beschrieben. Die Fluoreszenzstärken werden für einige Aminosäuren, Nukleotide und deren Derivate angegeben. Nukleotide und Nukleinsäuren zeigen nur wenig oder gar keine Fluoreszenz im Gegensatz zu den Proteinen und aromatischen Aminosäuren, bes. Tryptophan, die im Ultravioletten fluoreszieren. Die Fluoreszenz der Proteine ist abhängig von ihrem Gehalt an aromatischen Aminosäuren. Über Untersuchungen der pH-Abhängigkeit und des Sauerstoffeinflusses (anscheinend negativ) auf die Fluoreszenzstärke wird berichtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B.-Houston, Texas, **Optical Rotation and Viscosity of Native and Denatured Proteins. VI. Highly Purified Human Serum Albumin Specimens** (Optische Drehung und Viskosität von hochgereinigten menschlichen Serumalbuminpräparaten). (Arch. Biochem. Biophys. **59**, 332, 1955.) (8½ S.)

Optische Aktivität und Viskosität der Lösungen von menschlichem Plasma-Albumin wurden bestimmt; je nach der Herkunft der Präparate waren die Meßwerte verschieden. Die optische Drehung war in starkem Maße pH-abhängig. Erneut wurde bestätigt, daß hochgereinigte Albumin-Präparate, die aus dem Blut von Krebskranken gewonnen waren, in der Regel geringere optische Aktivität und geringere Viskosität als die Lösungen von normalem Serumalbumin zeigen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Spicer, S. S. und V. K. Weise-Bethesda, Maryl., **Studies on Myosin Aggregation** (Untersuchungen über die Aggregation von Myosin). (Arch. Biochem. Biophys. **59**, 345-351, 1955.) (6 S.)

Da ein Zusammenhang besteht zwischen der pH-Abhängigkeit der Myosin-Aggregation einer-

seits und der Actomyosinreaktion auf ATP andererseits, wurde die Myosinaggregation sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung und der Einfluß von Ca und Mg untersucht. Bei bestimmtem pH-Wert (und dieser Wert steigt mit zunehmender Ionenstärke) bildet Myosin ein Gitter und setzt sich schnell ab. Außerdem wurde eine weitere, endotherme Aggregation, die in der Kälte reversibel ist, beobachtet.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Krigbaum, W. R. u. D. K. Carpenter-Durham, **The Configuration of Polymer Molecules: Polystyrene in Cyclohexane** (Die Konfiguration der polymeren Moleküle: Polystyrol in Zyklohexan). (J. Phys. Chem. **59**, 1151, 1955.) (2 S.)

Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen wurden für eine Polystyrol-Fraktion ($\langle M \rangle_w = 3,2 \times 10^6$) in Zyklohexan bei 5 verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung war die Nachprüfung der Forderung von Flory, daß der effektive hydrodynamische Radius eines polymeren Moleküles proportional seiner mittleren linearen Ausdehnung sei. Die Abweichung der Meßergebnisse von diesen theoretischen Voraussetzungen wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Melville, H. W. u. L. Valentine-Birmingham, **The Spectrophotometric Analysis of Copolymers of Styrene and p-Methoxystyrene** (Die spektrophotometrische Analyse von Mischpolymerisaten aus Styrol und p-Methoxystyrol). (Trans. Far. Soc. **51**, 1474, 1955.) (4 S.)

Von Chloroformlösungen der Polymeren und Mischpolymeren aus Styrol und p-Methoxystyrol wurden die Ultraviolettabsorptionsspektren gemessen und daraus die Reaktivitätsverhältnisse der Monomeren bestimmt. In guter Übereinstimmung mit den durch die Elementaranalyse erhaltenen Werten ergab sich:

$$r_1 (\text{Styrol}) = 1,13, r_2 (\text{p-Methoxystyrol}) = 0,93.$$

A. Giller (Wiesbaden)

Chapiro, A., M. Magat, A. Prévot-Bernas u. J. Sebban-Paris, **Polymerisation Radiochimique des Monomeres Vinyliques** (Die radiochemische Polymerisation von Vinylmonomeren). (J. Chim. Phys. **52**, 689, 1955.) (9½ S.)

Einige grundsätzliche Gesichtspunkte der radiochemischen Polymerisation werden vom Standpunkt neuer Ergebnisse aus nachgeprüft. Es wird ausgeführt, daß die radiochemische Polymerisation ausschließlich durch freie Radikale ausgelöst wird. Die anfängliche Verteilung der Radikale kann vor allem bei sehr niedrigen Strahlungsintensitäten sehr heterogen sein. Sie wird aber fast gleichförmig, wenn die Strahlungsintensität groß genug ist. Besondere Bedeutung kommt den Lösungsmitteln zu. Sie bilden genau so wie alle anderen, im Verlaufe der Radiolyse gegenwärtigen Verbindungen Radikale, weil die Strahlung nicht selektiv wirkt. Außerdem wirken sie sensibilisierend.

Das im Verlauf der Reaktion gebildete Polymere verhält sich wie ein aktives Verdünnungsmittel und sensibilisiert gleichfalls die weitere Polymerisation.

Bezüglich des Temperatureinflusses werden die Fälle diskutiert, in denen das mittlere Molekular-

gewicht der Polymeren mit der Temperatur zu- oder abnimmt.

In eigenen Versuchen sind die gelegentlich zu beobachtenden Abweichungen vom $I^{1/2}$ -Gesetz bei der Polymerisation untersucht worden. Es wird festgestellt, daß diese Abweichungen nicht durch die radiochemische Initiierung, sondern durch die Folgereaktionen bedingt sind. Bei Polymerisationen in heterogener Phase wurde ein sehr wichtiger Nacheffekt beobachtet, d. h. die Polymerisation lief noch mehrere Wochen nach Ende der Einstrahlung weiter.

A. Giller (Wiesbaden)

Turska, E. u. J. Cypryk-Lodz, **Rownowaga polimer ϵ -kaprolaktam w procesie depolimeryzacji poliimidu** (Gleichgewicht Polymer ϵ -Caprolactam beim Prozeß der Polyamid-Depolymerisierung). (Chemia 3, 17, 1955.) (14 S.)

Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Caprolactam und Polyamid bei verschiedenen Temperaturen, der Reaktionsgeschwindigkeit und des Einflusses von Wasser auf das Gleichgewicht.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Katchalski, E. A. Berger, L. Bichowsky-Slomnitzki u. J. Kurtz-Rehovot (Israel), **Amino Acid Copolymers With Antibacterial activity** (Aminosäure Copolymere mit antibakterieller Aktivität). (Bull. Res. Council Israel 5 A, 97, 1955.) ($1/2$ S.)

Aus Mischungen von N-Carboxy- α -Aminosäuren, die den Aminosäuren des Antibiotikums Gramacidin S entsprachen, wurden Copolymere hergestellt. Es gelang hierbei Substanzen zu erhalten, die eine ähnliche antibakterielle Aktivität besaßen wie Gramacidin S. Eine Tabelle faßt die Aktivität verschiedener Produkte zusammen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Orr, R. J. u. H. Leverne-Williams-Sarnia, **The Efficiency of Initiation by Cumyloxy and Sulfoxy Radicals in Free Radical Polymerization** (Die Initiatorwirkung von Cumyloxy- und Sulfoxy-Radikalen bei der Polymerisation über freie Radikale). (J. Am. Chem. Soc. 77, 3715, 1955.) (6 S.)

Bei den durch Fe(II) in Gegenwart eines Monomeren (M) ausgelösten Zersetzungsreaktionen kann das resultierende freie Radikal ($RO\cdot$) folgende Reaktionen eingehen:



k_3/k_2 und k_4/k_2 wurden für verschiedene Monomere und das p-tert.-Butyleumyloxy-, Cumyloxy-, p-Nitrocumyloxy- und das freie Sulfoxyionradikal bestimmt. Die Wirksamkeit der Radikale ist von ihrer Konstitution abhängig.

Die Reaktionen einiger Peroxydradikale mit Methanol werden beschrieben.

A. Giller (Wiesbaden)

Natta, G., P. Pino und G. Mazzanti-Milano, **Sintesi e struttura di alcuni poliidrocarburi cristallini contenenti atomi di carbonio asimmetrici nella catena principale** (Synthese und Struktur einiger kristalliner polymerer Kohlenwasserstoffe, die asymmetrische Kohlenstoffatome in der Hauptkette enthalten). (La Chimica e l'Industria 37, 927, 1955.) ($5\frac{1}{2}$ S.)

Isotaktische Poly- α -Olefine werden in ähnlicher Weise wie das Niederdruck-Polyäthylän herge-

stellt. Mit BF_3 -Katalysatoren konnten isotaktische Polyvinyläther synthetisiert werden. Isotaktisches Polypropylen ist aus den Produkten der Polymerisation von Propylen mit Metalloxyden isoliert worden.

Die isotaktischen Polymerisate haben eine spiralförmige Hauptkette mit ternärer Symmetrie. Die Identitätsperiode beträgt 6,5–6,6 Å längs der Kettenachse und umfaßt drei monomere Einheiten. Es sind Rechts- und Linksspiralen möglich. Die charakteristische, regelmäßige Struktur wird auch bei längerer Hitzebehandlung beibehalten, selbst dann, wenn Isomerisierungskatalysatoren angewandt werden.

Bei Reaktionen mit Radikalmechanismus, z. B. bei Chlorierung mit elementarem Chlor, werden die isotaktischen Polymeren schnell depolymerisiert. Die thermische oder die in Gegenwart von ionischen Katalysatoren durchgeführte Depolymerisation verläuft dagegen wesentlich langsamer.

Durch Chlorierung kann die Kristallinität vollständig zum Verschwinden gebracht werden.

A. Giller (Wiesbaden)

Natta, G.-Milano, **Polymères isotactiques** (Isotaktische Polymere). (Makromol. Chem. 16, 213, 1955.) (25 S.)

Der Verfasser konnte durch Kopf-Schwanz-Verkettung von α -Olefinen und von Styrol lineare kristallisierbare Polymere synthetisieren, in deren Kohlenstoffketten alle tertiären C-Atome dieselbe sterische Konfiguration aufweisen. Diese Produkte werden „isotaktische Polymere“ genannt. Im kristallinen Zustand haben die Ketten der Polymeren Spiralstruktur und gleiche Identitätsabstände längs der Kettenachse.

Isotaktische Polymere werden durch heterogene Katalyse mit Hilfe von „Ziegler-Katalysatoren“ oder anderen Initiatorsystemen hergestellt.

Mit hochgradig selektiven Katalysatoren lassen sich sehr hohe Ausbeuten an isotaktischen Polymeren erzielen, wobei die Bildung nicht kristalliner Polymerer fast vollständig unterbleibt. Isotaktische Polymere haben höhere Schmelztemperaturen und geringere Löslichkeit als die nicht isotaktischen Produkte. Charakteristische Unterschiede ergeben sich auch beim Vergleich der U.R-Spektren.

Aus den kristallinen Polymeren können Fasern sowie orientierte und durchsichtige Folien erhalten werden.

Die Struktur isotaktischer Polymeren wird mit der von „syndiotaktischen Polymeren“ verglichen. Letztere sind erst kürzlich entdeckt und synthetisiert worden. Sie besitzen gleichfalls tertiäre C-Atome in der Hauptkette, die aber abwechselnd mit Rechts- und Links-Konfiguration angeordnet sind. Syndiotaktische Struktur besitzt z. B. 1-2 verknüpft Polybutadien.

A. Giller (Wiesbaden)

Charlesby, A. und P. Alexander-Harwell, **Reticulation des Polymeres en Solution Aqueuse par les Rayons Gamma** (Vernetzung von Polymeren in wäßriger Lösung durch γ -Strahlen). (J. Chim. Phys. 52, 699, 1955.) (11 S.)

Es wird die Einwirkung von Röntgen- und γ -Strahlen auf verschiedene Vinylpolymere in wäßriger Lösung studiert. Einige der Polymeren, wie z. B. Polymethacrylsäure, werden unabhängig von ihrer Konzentration abgebaut, während andere nur dann abgebaut werden, wenn sie bis zu

0,5% in der bestrahlten Lösung enthalten sind. In höheren Konzentrationen werden diese Polymeren vernetzt und unter Gelbildung ausgeschieden. Mitgeteilt werden die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Vernetzung des Polyvinylpyrrolidons.

Der Vernetzungsvorgang wird theoretisch zu deuten versucht, wobei zwei Fälle in Betracht gezogen werden.

1. Durch Wechselwirkung zwischen einem aktivierten und einem normalen Molekül entstehen zwischenmolekulare Brückenbindungen.
2. Das polymere Molekül wird in zwei Bruchstücke mit extremer Aktivität gespalten, welche die Vernetzung bewirken können.

Die experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit dem zweiten Fall, sie können nicht durch Reaktionen aktivierter Moleküle erklärt werden. Die Gelbildung durch die Strahlenwirkung kann durch Zugabe bestimmter Substanzen verhindert werden, welche entweder aktive Zentren unwirksam machen oder mit den im Wasser gebildeten freien Radikalen reagieren, bevor diese Gelegenheit hatten, auf ein anderes polymeres Molekül einzuwirken.

Gemäß der zweiten Möglichkeit scheint sich Thioharnstoff zu verhalten. Thioharnstoff wurde auf seine Schutzwirkung gegenüber Polyvinylpyrrolidon untersucht.

A. Giller (Wiesbaden)

Fox, M. und P. Alexander-London, *Post Effect dans la Polymérisation des Solutions Aqueuses d'Acide Methacrylique amorcée par les Rayons X* (Nacheffekt bei der durch Röntgenstrahlen ausgelösten Polymerisation von wäßrigen Methacrylsäurelösungen). (*J. Chim. Phys.* **52**, 710, 1955.) (8 S.)

Sauerstofffreie Methacrylsäurelösungen werden durch Röntgenstrahlen leicht polymerisiert. Bei Monomerkonzentrationen bis zu 7,5% ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der Konzentration proportional. In höher konzentrierten Lösungen verläuft die Polymerisation wieder langsamer und erreicht in 65%igen Lösungen ein Minimum. In noch höher konzentrierten Lösungen ist die Reaktion sehr komplex.

Der Geschwindigkeitsabfall im Bereich der 7,5 bis 65%igen Lösungen wird damit erklärt, daß durch direkte Einwirkung der Strahlung auf das Monomere möglicherweise Produkte entstehen, die die Polymerkette nur beenden, aber keine weitere Polymerisation auslösen können.

Nach der Beendigung der Bestrahlung setzt sich die Polymerisation noch mehrere Tage mit einer Geschwindigkeit fort, die proportional der Konzentration des Monomeren und des Polymeren ist. Nach Ansicht der Autoren wurde hier zum erstenmal ein Nacheffekt in vollständig flüssiger Phase beobachtet (erster Nacheffekt). Auf keinen Fall handelt es sich hierbei um einen Geleffekt.

Das Polymere, das bei der Bestrahlung von Lösungen mit mehr als 65% Monomeren ausfällt, kann die Polymerisation von Methacrylsäure auslösen, selbst dann, wenn es lange Zeit der Luft ausgesetzt wurde (zweiter Nacheffekt). Diese Erscheinung entspricht derjenigen, die bei der Photopolymerisation von Methacrylsäuremethylester von Melville und Watson beobachtet wurde.

Die Nacheffekte werden wahrscheinlich durch Peroxyde ausgelöst, die im Verlauf der Bestrahlung entstanden sind.

A. Giller (Wiesbaden)

Dialer, R. und R. Kerber-Hannover, *Zur Kenntnis der Polyäthensulfonsäuren.* (*Makromol. Chem.* **17**, 56, 1956.) (6 S.)

Von verschiedenen Polyäthensulfonsäurepräparaten sind an Lösungen der Natriumpolyäthensulfonate in 0,5 m-NaCl-Lösungen die Grenzkonzentrationszahlen, die Diffusionskonstanten, die partiellen spezifischen Volumina und durch Messungen mit der Ultrazentrifuge die Molekulargewichte bestimmt worden. Es gilt die folgende Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung:

$$(\eta) = 2,15 \cdot 10^{-4} (MG_{UZ})^{0,65} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}).$$

Vereinfacht gilt:

$$\eta_{spez} = 4 \cdot 10^{-4} \cdot MG^{0,71}.$$

Die Zusammenhänge zwischen dem Verhalten der Polyäthensulfonsäuren und der Polyvinylsulfate werden erörtert.

A. Giller (Wiesbaden)

Velden, P. F. van, G. M. van der Want, D. Heikens, Ch. A. Kruissink, P. H. Hermans, A. J. Stavermann-Utrecht und Delft, *Equilibria in Polyamide Systems from ϵ -Caprolactam and Water* (Gleichgewichte in Polyamidsystemen aus ϵ -Caprolaktam und Wasser). (*Recueil* **74**, 1376, 1955.) (19 S.)

Bei 222–254° C hergestellte Gleichgewichtsprodukte aus ϵ -Caprolaktam und Wasser wurden untersucht. Ihre quantitative Bestimmung ergab, daß der Anteil des Caprolaktams und der zyklischen Produkte mit steigender Temperatur und steigendem Wassergehalt der Gleichgewichtsprodukte zunimmt. Die Ergebnisse werden zusammen mit der Besprechung der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten ausgewertet.

Es wurde gefunden, daß die Gleichgewichtskonstante der Polykondensationsreaktion mit abnehmendem Polymerisationsgrad der Produkte abnimmt.

A. Giller (Wiesbaden)

Schulz, R. C.-Mainz, *Polymere Acroleine, I. Mitt. Untersuchungen über die Polymerisation des Acroleins.* (*Makromol. Chem.* **17**, 62, 1955.) (12 S.)

Nach einem kurzen Überblick über die bisher bekannten polymeren Acroleine beschreibt der Verfasser eigene Versuche, in denen Acrolein der Radikal-, Anionen- oder Kationen-Polymerisation unterworfen wurde. Von einigen der erhaltenen Produkte wird das thermische Verhalten, die Viskosität der Lösungen und das Ultrarotspektrum untersucht. Zum Teil unterscheiden sich die erhaltenen Polymerisate deutlich von den bisher bekannten Produkten.

A. Giller (Wiesbaden)

Schulz, G. V. und H. Marzolph-Mainz, *Über den Gang des 2. Virialkoeffizienten mit dem Molekulargewicht bei Polystyrollösungen auf Grund kryoskopischer Messungen.* (*Z. Elektrochem.* **58**, 211, 1954.) (8½ S.)

Es wird über kryoskopische Präzisionsmessungen des 2. Virialkoeffizienten von Polystyrollösungen in Benzol in einem Molekulargewichtsbereich von etwa 10^3 bis $4 \cdot 10^4$ berichtet. Im Molekulargewichtsbereich von 10^3 stimmt der Wert nach Abzug des Energieanteils mit dem für athermische Lösungen nach dem Gittermodell berechneten überein, wenn man die Koordinationszahl 4 annimmt. Er stimmt ferner mit dem nach der Kontinuums-

theorie berechneten Wert überein. Der letzteren wird der Vorzug gegeben, weil die Koordinationszahl 4 nicht real erscheint. Nach höheren Molekulargewichten hin fallen die Werte des 2. Virialkoeffizienten ab und schließen sich an die Werte aus osmotischen und optischen Messungen verschiedener Autoren an. Der Abfall wird formal durch eine Gleichung von Münster (Makromolekulare Chem. 2, 277, 1948) beschrieben, wenn die Parameter geeignet gewählt werden. Aus einem Vergleich zwischen dem Entropie- und dem Energieanteil des 2. Virialkoeffizienten von verschiedenen Systemen wird geschlossen, daß der Abfall des ersteren mit steigendem Molekulargewicht nicht auf energetischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel beruht, sondern auf geometrisch-konfigurativen Effekten, die mit der Knäuelung der Fadenmoleküle zusammenhängen.

H. Corte (Mannheim)

Sata, N. und M. Okuyama-Osaka, Japan, **Der Ultraschallabbau langkettiger Moleküle. I.** (Z. Elektrochemie 58, 196, 1954.) (7 1/2 S.)

Nach einer Diskussion der von G. Schmid (Z. phys. Chem. A 186, 113, 1940) und von H. H. G. Jellinek und G. White (J. polymer. Sci. 6, 745, 1951) angegebenen Gleichungen für die Geschwindigkeit des Ultraschallabbaus von Hochpolymeren in Lösungen und nach der Feststellung, daß beiden Gleichungen im wesentlichen der gleiche Abbau-mechanismus zugrunde liegt, wird ein neuer Mechanismus diskutiert. Dieser besteht aus intermolekularen und intramolekularen Zusammenstößen sowie aus Zerreißen. Der erste Effekt führt zu einer bimolekularen, die beiden letzten zu einer monomolekularen Reaktionsgleichung. Wesentlich für die Theorie ist, daß der Abbau nur bis zu einem bestimmten Polymerisationsgrad g erfolgt, d. h. daß Polymere mit weniger als $(g - 1)$ Bindungen unter den herrschenden Beschallungsbedingungen nicht mehr angreifbar sind. Es wird ferner unterschieden zwischen einer Geschwindigkeitskonstanten k für den Bindungsabbau und einer Geschwindigkeitskonstanten K für die Erniedrigung des Polymerisationsgrades. Die letztere hängt vom Polymerisationsgrad, die erstere zusätzlich noch von der Stellung der Bindung im Molekül ab. Der Zusammenhang zwischen der Abbaugeschwindigkeitskonstanten $k_i(x)$ der i -ten Bindung in einem x -meren Molekül und der molekularen Abbaugeschwindigkeitskonstante $K(x)$ eines x -meren Moleküls ist

$$K(x) = \sum_{i=1}^{x-1} k_i(x).$$

H. Corte (Mannheim)

Medvedev, S. S.-Moskau, **Formation de Radicaux Libres dans les Processus de Photopolymerisation et de Polymerisation Radiochimique** (Über die Bildung von freien Radikalen bei der Photopolymerisation und der radiochemischen Polymerisation). (J. Chim. Phys. 52, 677, 1955.) (12 S.)

Bei der Photopolymerisation werden angeregte Moleküle in Biradikale und diese schnell in Monoradikale umgewandelt. Die Quantenausbeute ist gering. Sie schwankt zwischen 0,12 für Methacrylsäuremethylester und 10^{-4} für Isopren. Durch Zusatz bestimmter Substanzen, wie z. B. CCl_4 , kann die Photopolymerisation beschleunigt werden.

Bei der radiochemischen Initiierung werden die angeregten Monomermoleküle direkt in Monoradikale umgewandelt. Der Wachstums- und Abbruch-

mechanismus der Polymerisationskette ist der gleiche wie bei der Initiierung durch Licht oder Azoisobuttersäurenitril.

Bei der Bestrahlung von Monomeren in Lösung werden sowohl aus dem Monomeren als auch aus dem Lösungsmittel Radikale gebildet. Die beobachtete Initiierung entspricht jedoch nicht der Summe der verschiedenen Radikale. Unter Berücksichtigung der Weiterverteilung der Energie unter den angeregten Molekülen wird eine Gleichung abgeleitet, nach der die Geschwindigkeit der Bildung freier Radikale in binären Gemischen richtig berechnet werden kann.

A. Giller (Wiesbaden)

Gadkary, S. D. und S. B. Kapur-Poona, Indien, **Chain Transfer in Solution Polymerization III. Methyl Acrylate** (Die Kettenübertragung bei der Polymerisation in Lösung III. Acrylsäuremethylester). (Makromol. Chem. 17, 29, 1955.) (10 S.)

Die Übertragungskonstanten der Kettenübertragungsreaktionen bei der peroxydisch initiierten Polymerisation von Acrylsäuremethylester in verschiedenen Lösungsmitteln wurden bestimmt.

In Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wurden anomale Ergebnisse erhalten, die eingehend diskutiert wurden.

A. Giller (Wiesbaden)

Bensasson, R. und A. Prevot-Bernas, **Polymerisation Radiochimique de l'Acrylonitrile en Solution et Distribution Spatiale des Centres actifs primaires** (Die radiochemische Polymerisation von Acrylnitril in Lösung und die räumliche Verteilung der primären aktiven Zentren). (J. Chim. Phys. 53, 93, 1956.) (2 1/4 S.)

Die Autoren haben die radiochemische Polymerisation von Acrylnitril in wäßriger und in Dimethylformamid-Lösung untersucht und festgestellt, daß bezüglich der Kinetik der Polymerisation die Verteilung der primären aktiven Zentren einheitlich ist.

A. Giller (Wiesbaden)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Baker, R. J., **Nomenclature in Microscopy** (Vorschläge für eine neue Bezeichnungsweise in der Mikroskopie). (Nature 177, 194, 1956.) (1/2 S.)

Da die in der Mikroskopie verwendeten Bezeichnungen häufig irreführend sind, werden Vorschläge gemacht, wie man die einzelnen Mikroskoptypen hinsichtlich des angewandten Beleuchtungsprinzips klarer und eindeutiger bezeichnen könnte.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Flewett, T. H. und P. Tymus-Leeds, Engl., **Use of Gold Sols as an Aid to Focusing in High-Resolution Electron Microscopy** (Verwendung von Goldsolen als Hilfsmittel zur Erhöhung der Bildschärfe bei der Elektronenmikroskopie). (Nature 177, 98, 1956.) (1/2 S.)

Goldsole, die nach Turkevich, Stevenson und Hiller (Disc. Farad. Soc. 11, 55, 1951) hergestellt waren, zeigten folgende Vorteile: 1. Sie werden äußerst dicht verteilt und liefern sehr scharfe Bilder. 2. Die Partikel weisen einheitliche Größe auf und ihre Dichte ist so groß, daß sie kaum mit Gewebskomponenten verwechselt werden können.

3. Teilchengröße und Verteilungsdichte auf dem Objekt können für jeden gewünschten Zweck variiert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grubhofer, N.-Heidelberg, **Über eine einfache Methode zur direkten Aufzeichnung der Extinktionskurven für die Auswertung von Papierchromatogrammen.** (Z. Naturforschg. 11b, 44, 1956.) (2½ S.)

Die Lichtmarke eines den Photostrom anzeigenden Spiegelgalvanometers wird auf einen besonders berechneten Kurvenspiegel geworfen, welcher dieselbe so auf eine Mattscheibe reflektiert, daß dort die Extinktionswerte in linearem Maßstab abgelesen werden können. Die Berechnung des Kurvenspiegels wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Marten, G.-Potsdam-Rehbrücke, **Quantitative Separation of B Vitamins by Electrophoresis on Agar Plates** (Quantitative Trennung von B-Vitaminen durch Elektrophorese über Agar-Schichten). (Nature 176, 1064, 1955.) (1½ S.)

Ein Trennungsverfahren für die B-Vitamine wurde entwickelt unter Ausnützung von Elektrophorese über dünnen Schichten von Agar-Gallerte. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen: Zunächst erfolgt Hochspannungselektrophorese in Silikonfilmen. Nach der Trennung im elektrischen Feld wird auf der ersten Schicht eine zweite aus Agar aufgelegt. Diese enthält ein Medium, in dem alle diejenigen Substanzen enthalten sind, die von den Testorganismen benötigt werden, aber mit Ausnahme der zu bestimmenden Vitamine. In der Agar-Schicht tritt an den Stellen Bakterienwachstum auf, die unmittelbar über den Vitaminen oder deren aktiven Derivaten liegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rayner, A. C. und Wm. Haliburton-Ottawa, **Rotary Device for Producing a Stream of Uniform Drops** (Drehapparat zur Erzeugung eines Stromes gleichförmiger Tröpfchen). (Rev. Sci. Instr. 26, 1124, 1955.) (3½ S.)

Es wurde eine Drehvorrichtung entwickelt, die die Erzeugung gleichförmiger Flüssigkeitströpfchen im Durchmesserintervall von 50–700 Mikron gestattet. Durch eine horizontale Drehscheibe werden die Tröpfchen unter Beibehaltung einer bestimmten Fließrichtung aus einem konstanten Flüssigkeitsstrom gebildet. Die Flüssigkeitsmenge wird mittels einer Zuflußkapillare während der Tropfenbildung laufend auf ein bestimmtes Volumen ergänzt. Einzelheiten über den Aufbau der Apparatur werden angegeben, sowie Versuchsergebnisse mit Öl und wäßrigen Testlösungen aufgeführt. Die Berechnung der Tröpfchengröße erfolgt aus der Masse der Tropfen, die in einem gegebenen Zeitintervall bei bekannter Erzeugerfrequenz gebildet wurden. Die Variation in der Tropfengröße, elektrostatische Einflüsse und Anwendungsmöglichkeiten für die Apparatur werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Anderson, N. G.-Oak Ridge, **Studies on Isolated Cell Components. VIII. High Resolution Gradient Differential Centrifugation** (Untersuchungen an isolierten Zell-Komponenten. VIII. Differential-Zentrifugierung mit hohem Auflösungs-Gradienten). (Exp. Cell Res. 9, 446, 1955.) (14 S.)

Es wurde versucht, eine Analysetechnik zu entwickeln, die durch Zentrifugieren bei mittleren Geschwindigkeiten die quantitative Trennung von Zellkernen, ganzen Zellen, Mitochondrien, Mikrosomen, löslichen Proteinen und lipiden Einschlüssen in einem oder zwei Schritten erreichen läßt. Dabei wird ein stroboskopisches Beleuchtungssystem für die Untersuchung von Schichten in einer gekühlten Zentrifuge mit Beobachtungsöffnung verwendet. Eine Registriervorrichtung (Geschwindigkeit gegen Zeit) erlaubt die Angabe des Standes der Zentrifugierung. Die Geschwindigkeiten werden mit einer Genauigkeit von 0,02% gemessen. Hier geeignete Zentrifugengläser und entsprechende Meßvorrichtungen werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Work, N.-Princeton, **Three-Terminal Dielectric Cell with a Floating Micrometer Electrode** (Dreipolige dielektrische Zelle mit einer beweglichen Mikrometer-Elektrode). (Rev. Scient. Instr. 26, 1171, 1955.) (5 S.)

Beschreibung einer dreipoligen Zelle für dielektrische Messungen an polymeren Substanzen in einem weiten Temperaturbereich. Es wird eine leichtbewegliche, federbelastete Elektrode verwendet, was guten Kontakt mit der Versuchsprobe gewährleistet, wenn sich letztere thermisch ausdehnt oder schrumpft. Ein in die bewegliche Elektrode eingebauter Differentialkondensator ist mit einem einfachen Detektorkreis gekoppelt, was die Ermittlung der Elektrodenstellung im Hinblick auf ihren Feintrieb gestattet. Gleichzeitige Messungen von Kapazität der Zelle und Elektrodenabstand sind möglich. Letzterer läßt sich mit einer Genauigkeit von besser als 10^{-4} Zoll angeben. Mit Erfolg konnte die Zelle bei Frequenzen zwischen 20 und 1000 Hz und bei Temperaturen zwischen 20 und 200° C eingesetzt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ressler, N. u. S. D. Jacobson-Eloise, Mich., **Electrophoresis of Serum Proteins in a Viscous Film** (Elektrophorese der Serum-Proteine in einem viskosen Film). (Science 122, 1088, 1955.) (1 S.)

Es wird eine neue elektrophoretische Methodik der Serumanalyse unter Verwendung eines viskosen Filmes beschrieben. Hierdurch läßt sich anscheinend besseres Auflösungsvermögen bei relativ geringer Verwachsung erreichen, wenn man Ergebnisse der Papierelektrophorese zum Vergleich heranzieht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Eastoe, J. E.-London, **Notes on the Determination of Amino Acids by Ion-exchange Chromatography** (Bemerkungen zur Bestimmung von Aminosäuren durch Ionenaustausch-Chromatographie). (Biochem. J. 61, 601, 1955.) (2 S.)

Es werden Verbesserungen der von Moore u. Stein (1951) entwickelten Arbeitstechnik bekanntgegeben, sowie eine empirische Methode zur Berechnung der Tyrosinwerte, die sich dann bewährt, wenn beträchtliche Überdeckung durch Phenylalanin oder nur geringer Tyrosingehalt vorliegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Eger, Ch.-Tel Aviv, **An Attachment for the Measurement of the Absorption Spectra on Paper Chromatography** (Ein Vorsatz für die Messung der Absorptions-Spektren bei der Papierchromatographie). (Experienta 12, 37–38, 1956.) (1¼ S.)

Mit Hilfe eines neuen Zusatzgerätes zum Beckman-Spektral-Photometer können die Absorptionsspektren isolierter Substanzen auf den Papierchromatogrammen ausgemessen werden. Ferner gestattet das Instrument die Bestimmung von Rf-Werten nach der Methode von Tennent und Mitarb.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Poulik, M. D. u. L. Pinteric-Toronto, **An Electronic Computer for the Evaluation of Results of Filter Paper Electrophoresis** (Eine elektronische Rechenmaschine für die Berechnung von Ergebnissen der Filterpapier-Elektrophorese). (Nature 176, 1226, 1955.) (1¼ S.)

Ein früher beschriebenes elektronisches Auswertegerät für Filterpapier-Elektrophoresen (Can. J. Pub. Health 1954, 163) wurde durch den Einbau eines elektronischen Integrators verbessert. Dieser gestattet die schnelle und exakte Bestimmung der Fläche unter der gesamten oder jedes ausgewählten beliebigen Teiles der Verteilungskurve. So kann die Menge jeder Komponente, die einem einzelnen Maximum auf dem Diagramm entspricht, nach ihrem Prozentanteil direkt am Instrument abgelesen werden.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Ganguli, N. C.-Calcutta, **Use of Large Filter Paper Sheet in Circular Paper Chromatography by Descending Technique** (Verwendung von großen Filterpapier-Bogen bei der Kreispapierchromatographie für absteigende Technik). (Experientia 12, 38-39, 1956.) (¾ S.)

Beschreibung einer Methode für die Anwendung großer Papierbogen bei der Kreispapierchromatographie. Hierzu wird eine Chromatographie-Kammer für absteigende Technik verwendet. Der Radialfluß des Lösungsmittels wird durch einen, in der Mitte unterbrochenen, Parallelschlitz zum Papierrand und durch Paraffinimprägnierung der seitlichen, nicht-durchgetrennten Ränder erreicht. So gelingt die Trennung der Aminosäuren eines Protein-Hydrolysates besser als bei Verwendung kleiner Filterpapiere.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Borries, B. v.-Düsseldorf, **Die Erweiterung des menschlichen Sehvermögens durch das Elektronenmikroskop**. (Glückauf 91, 1273, 1955.) (23 S.)

In dem reichbebilderten Aufsatz werden Beispiele über die angewandte Elektronenmikroskopie gezeigt. Nach einer Beschreibung des elektromagnetischen Übermikroskops der Siemens & Halske A.G. und Ausführungen über die Entstehung des elektronenmikroskopischen Bildes und die Bedingungen für die Präparation der elektronenmikroskopischen Objekte wird im einzelnen eingegangen auf die elektronenmikroskopische Untersuchung dünner Einzelobjekte, von Oberflächen, von dünnen Schnitten. - 31 Schrifttumshinweise.

F. Peters (Hagen)

Rice, R. V., P. Kaesberg und M. A. Stahmann-Madison, Wisc., **Freeze-Drying for Electron Microscopy** (Gefriertrocknung zur Elektronenmikroskopie). (Arch. Biochem. Biophys. 59, 332 bis 340, 1955.) (8½ S.)

Bei der Entwässerung der Präparate für die Elektronenmikroskopie unter normalen Bedingungen von Druck und Temperatur ist keine Gewähr für die Erhaltung der dreidimensionalen Struktur

gegeben. Es wird daher eine vereinfachte Methode zur Herstellung gefriergetrockneter Präparate beschrieben und ihre Brauchbarkeit an Elektronenaufnahmen von Tabakmosaikvirus nachgewiesen.

J. Raspe (Frankfurt a. M.)

Nitschmann, H. u. H. U. Bohren-Bern, **Das Lab und seine Wirkung auf das Casein der Milch. X. Eine Methode zur direkten Bestimmung der Geschwindigkeit der Primärreaktion der Labgerinnung der Milch**. (Helv. Chim. Acta 38, 1953, 1955.) (11 S.)

Es wird über Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen der enzymatischen Phase (Primärreaktion) der Labgerinnung der Milch berichtet. Die Bestimmungsmethode beruht auf der zeitlich messenden Verfolgung der bei der Labung auftretenden leichter löslichen Stickstoffverbindungen (Nicht-Protein-Stickstoff = NPN) in Trichloressigsäure. Einige Ergebnisse werden berichtet, die den Einfluß der Enzymkonzentration, des pH-Wertes und der Temperatur angeben. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Primärreaktion bei pH = 6,7 zwischen 1° und 30° C verträgt sich mit der Voraussetzung einer Proteolyse, jedoch nicht der von Denaturierung.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Laurence, D. J. R.-London, **Separation of Proteins by Electrodialysis through Filter Paper Membranes** (Trennung von Proteinen durch Elektrodialyse durch Filterpapier-Membranen). (Biochem. J. 62, 36, 1956.) (½ S.)

Die vorgeschlagene Elektrodialysezelle besitzt 5 Kammern aus Perspex, die durch Membrane voneinander getrennt sind. Letztere stehen beim Betrieb der Apparatur waagrecht. In den beiden Außenkammern befinden sich die Elektroden, außerdem besitzen diese Schlauchansätze für Pufferdurchfluß. Die Analysenprobe wird in die Mittelkammer eingefüllt, während die Zwischenkammern die Fraktionen aufnehmen. Cellophan-Membrane trennen Elektroden- und Fraktionskammer, während letztere gegen das Mittelstück durch Whatman Nr. 50-Filterpapierblätter verschlossen sind. Seitlicher Durchfluß des Papiers wird durch Paraffinimprägnierung verhindert. Die Proteine wandern in die obere oder untere Fraktionskammer entsprechend ihren elektrophoretischen und elektroosmotischen Geschwindigkeiten.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Scott, F. D.-Aylesbury, **A Titration Absorptiometer** (Ein Titrations-Absorptiometer). (Biochem. J. 62, 36, 1956.) (⅓ S.)

Photoelektrisches Instrument mit Endpunktsbestimmung durch Einstellung von gleicher Farbe und optischer Dichte.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Burton, K.-Oxford, **A Study of the Conditions and Mechanism of the Diphenylamine Reaction for the Colorimetric Estimation of Deoxyribonucleic Acid** (Untersuchung von Bedingungen und Mechanismus der Diphenylaminreaktion zur kolorimetrischen Bestimmung von Deoxyribonukleinsäure). (Biochem. J. 62, 315, 1956.) (8 S.)

Die Farbreaktion von Dische (1930) zwischen Diphenylamin und DNA wurde untersucht und modifiziert. Die hauptsächliche Abänderung besteht in der Zugabe von Acetaldehyd und in der

Durchführung der Reaktion über einige Stunden bei 30° anstatt 3–10 Minuten bei 100°. Dadurch konnten größere Empfindlichkeit und Spezifität erreicht werden. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert und die Bedingungen untersucht für die quantitative Extraktion von DNA aus Bakterien.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lissitzky, S. u. G. Laurent, **Dosage de la Leucine, de l'Isoleucine et de la Phénylalanine des Protéines par Chromatographie sur Papier** (Quantitative Bestimmung von Leucin, Isoleucin und Phenylalanin durch Papierchromatographie). (Bull. Soc. Chim. Biol. **37**, 1177, 1955.) (5½ S.)

Bericht über die quantitative Bestimmung von Leucin, Isoleucin und Phenylalanin aus Proteinen durch Papierchromatographie in Verbindung mit deren Trennung durch tert. Amylalkohol, die Bildung von gefärbten Cadmiumkomplexen nach der Entwicklung mit Nynhydrin, das Auswaschen der letzteren und die anschließende spektralphotometrische Bestimmung der Farbintensität.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lehmann, E. und U. Nieschalk-Berlin-Charlottenburg, **Die Bestimmung von Zellstoff, Stärke und Protein in Pflanzensubstanz mit Hilfe von Ameisensäure**. (Z. Pflanzenn., Düng., Bodenk. **72**, 33–46, 1956.) (14 S.)

Obwohl es bewährte Methoden zur Qualitätsermittlung landwirtschaftlicher Pflanzenerzeugnisse gibt, wird hier ein Analysegang vorgeschlagen, der dem systematischen Trennungsgang der Metalle in der qualitativen Analyse gleicht. Das Lösungsmittel ist hochkonzentrierte Ameisensäure. Hieraus werden mit Essigsäure Pektine und Pentosane, mit Eisessig die Stärke und mit Benzol, Äther und Pyridin die Proteine gefällt. Die Anwendung dieses Trennungsganges auf die Qualitätsbestimmung von Erbsmehl beweist die Brauchbarkeit der Methode.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Light, A. und M. V. Simpson-New Haven, **Paper Chromatography of Insulin** (Papierchromatographie des Insulins). (Nature **176**, 223, 1956.) (2 S.)

Entwicklung einer Schnellmethode zur Isolierung und Bestimmung von Insulin in kleinen Gewebemengen mit hinreichender Genauigkeit. Die Abtrennung des Insulins ist möglich durch eine Mischung aus Butanol, Wasser und Essigsäure in einer einzigen Phase. Die Bestimmung des Insulins auf dem Papier erfolgt dann durch Anfärben und anschließende Messung der Farbintensität der Eluate.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stuke-Essen, **Das Tyndalloskop II. eine neue, verbesserte Bauweise des Staubmeßgerätes**. (Glückauf **91**, 1405, 1955.) (2 S.)

Kurze Beschreibung von Aufbau und Wirkungsweise.

F. Peters (Hagen)

Scheiffarth, F., G. Berg u. H. Götz-Erlangen, **Plasma-Elektrophorese auf Filtrierpapier**. (Z. physiol. Chem. **302**, 126, 1955.) (3 S.)

Die Darstellung der Fibrinogenfraktion des Plasmas durch Papierelektrophorese wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gibian, H. und J. Barrolier-Berlin, **Notiz über die Anfärbung von Mucopolysaccharidsäuren auf Papier**. (Naturwiss. **43**, 60, 1956.) (½ S.)

Nachweismöglichkeit von Hyaluronsäure (ähnlich wie β -Heparin und Knorpelchondroitinschwefelsäure) bei Papierelektrophorese durch Festlegung auf Papier und indirekte Darstellung durch Eiweißfärbungsverfahren (Methylgrün, Neucocin, Brillanteresylblau o. a.).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schneider, F., R. Reinefeld und H. Müller-Braunschweig, **Zur schnellen quantitativen Bestimmung von Aminosäuren, insbesondere von Glutaminsäure**. (Biochem. Z. **327**, 189, 1955.) (5½ S.)

Beschreibung einer mit einfachen Mitteln arbeitenden Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren mit Hilfe der Papierelektrophorese. Das Verfahren eignet sich für die Serienanalyse, insbesondere zur Bestimmung von Glutaminsäure. Auch Präparate mit hohem Gehalt an Fremdstoffen, z. B. Rübenmelasse, lassen sich hiermit direkt analysieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brattsten, I., **Continuous Zone Electrophoresis by Crossed Velocity Fields in a Supporting Medium** (Kontinuierliche Zonen-Elektrophorese durch gekreuzte Geschwindigkeitsfelder in einem Träger-Medium). (Arkiv för Kemi **8**, 347, 1955.) (14 S.)

Durch kontinuierliche Zonen-Elektrophorese bei $pH = 8,6$ wurde eine Serumlösung (vom Menschen), die 1,5% Protein enthielt, in 48 Bestandteile fraktioniert. Die Analyse der Fraktionen durch Papierelektrophorese, Ultrazentrifuge und Messung der optischen Dichte wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kirby, K. S.-London, **Some New Solvent Systems for the Paper Chromatography of Nucleic Acid Degradation Products** (Einige neue Lösungsmittelsysteme für die Papierchromatographie von Abbau-Produkten der Nukleinsäuren). (Biochim. & Biophys. Acta **18**, 575, 1955.) (1 S.)

Die in der Regel verwendeten Systeme, wie tert. Butanol- und Isopropanol/Salzsäure-Gemische, reagieren bei der Entwicklung ziemlich langsam. Bessere Ergebnisse konnten mit Mischungen aus Methanol, Äthanol und Salzsäure erzielt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schweet, R. S.-Pasadena, **The Quantitative Determination of Amino Acid Hydroxamides** (Die quantitative Bestimmung von Aminosäuren-Hydroxamiden). (Biochim. & Biophys. Acta **18**, 566, 1955.) (1 S.)

Beschreibung einer Bestimmungsmethode für Aminosäuren-Hydroxamide unter Verwendung von Eisen-III-Chlorid, die auch bei hoher Hydroxylamin-Konzentration anwendbar ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Polson, A.-Kapstadt, **Relationship between Skew Diffusion Gradient Curves and Axial Ratios of Rod-Shaped Particles** (Beziehung zwischen unregelmäßigen Diffusionsgradienten-Kurven und Achsenverhältnissen stäbchenförmiger Teilchen). (Biochim. & Biophys. Acta **18**, 567, 1955.) (2¼ S.)

Bei der Untersuchung von stäbchenförmigen Molekülen erhält man unregelmäßige Diffusions-

gradienten-Kurven im Gegensatz zu den symmetrischen bei kugligen Teilchen. Für Moleküle aus verschiedenen Nitrozellulose-Fractionen wurden die Achsenverhältnisse nach einer abgeleiteten Formel berechnet und die Ergebnisse mit solchen aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen anderer Autoren verglichen. Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Ermittlungsmethoden wird auf die Tatsache zurückgeführt, daß in beiden Fällen das partielle spezifische Volumen verwendet wurde. Ein Vergleich zwischen den so gewonnenen und den röntgenographisch bestimmten Achsenverhältnissen kann ein Maß für die Hydratation eines Fadenmoleküles bilden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Chrzezonowicz, S. u. J. Moniewski-Lodz, **Katalityczna polimeryzacja ϵ -kaprolaktamu wobec bezwodnego octanu sodu jako katalizatore** (Katalytische Polymerisation von Caprolactam in Gegenwart von wasserfreiem Na-Acetat als Katalysator). (Chemia 2, 77, 1954.) (20 S.)

Untersuchung der Wirksamkeit wasserfreien Na-Acetats als Katalysator bei der Caprolactampolymerisation, die zu ähnlichem Produkt wie die Kondensationsmethode führt.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Shechter, L. u. J. Wynstra-Bloomfield, **Styrenation of Alkyds with Controlled Maleic Functionalities** (Styrolisierung von Alkydharzen mit kontrollierter Maleinsäurefunktion). (Ind. Eng. Chem. 47, 1602, 1955.) (3 S.)

Bei der Styrolisierung von Alkydharzen, die reaktivere Doppelbindungen enthalten als Maleinsäureester, lassen sich bei Berücksichtigung der „Maleinsäurefunktion“ (f_M) des Alkydharzes Voraussagen über den Ausgang der Styrolisierungsreaktion machen.

$$f_M = \frac{M}{N - [2(M + P) + A]} \left[1 - \frac{AN}{AN_0} \right]$$

N = Summe der Mole einbasischer und zweibasischer Säuren und der mehrwertigen Alkohole; M = Mole Maleinsäure; P = Mole anderer zweibasischer Säuren; A = Mole einbasischer Säuren; AN = Säurezahl in bestimmtem Zeitpunkt; AN_0 = Säurezahl am Anfang.

Eine gültige Voraussage ist nur innerhalb gewisser Grenzen möglich. Durch Styrolisierung einiger, aus Phthalsäure und Maleinsäure und verschiedenen Sojaölen hergestellten Alkydharzen wird gezeigt, daß klare Harzlösungen nur dann entstehen, wenn die Maleinsäurefunktion der eingesetzten Alkydharze in bestimmten Bereichen liegt.

Analoge Verhältnisse liegen bei der Reaktion von Harzen aus Adipinsäure, Maleinsäure und Äthylhexandiol mit Vinylacetat vor.

A. Giller (Wiesbaden)

Rossmann, K.-Columbus, Ohio, **Improvement of Bonding Properties of Polyethylene** (Verbesserung der Hafteigenschaften von Polyäthylen). (J. Polymer Sci. 19, 141-144, 1956.) (4 S.)

Für die Verpackungsindustrie ist es ein großer Nachteil, daß Polyäthylenfolien keine Druckfarben

aufnehmen. Dieser Mangel kann durch zwei Behandlungsmethoden behoben werden, welche sich Tesla-Windungsentladungen bei Atmosphärendruck und Glühentladungen bei vermindertem Druck bedienen. Mit Hilfe eines Beckmann-Spektrophotometers konnte festgestellt werden, daß bei dieser Behandlung ungesättigte C-C-Bindungen und C-O-Bindungen erzeugt werden. Die Verbesserung der Hafteigenschaften beruht wahrscheinlich auf einer Oxydation der plastischen Oberfläche.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Würstlin, F. und K. Klein-Ludwigshafen, **Ester monofunktioneller Alkohole als PVC-Weichmacher**. (Kunststoffe 46, 3, 1956.) (6 S.)

Zur Untersuchung gelangen 0,1 Mol-% weichgemachte und 70/30 PVC-Massen, in denen der Weichmacher aus den Methyl-Oktylestern der Monocarbonsäuren und der Dicarbonsäuren (Oxal-Sebacinsäure) besteht. Die Weichmachereffektivität wurde dielektrisch, das Lösevermögen viskosimetrisch und die Verträglichkeit trübungsoptisch bestimmt. Unter den Monocarbonsäureestern befinden sich infolge ihrer großen Flüchtigkeit keine brauchbaren Weichmacher, so daß anschließend eingehend die Dicarbonsäureester untersucht werden. Die Molekulargewichtsabhängigkeit ihrer Gelatinierungstemperatur zeigt ein Minimum von 100°C bei $M = 202$. Das Raumdiagramm zeigt, daß die Gelatinierungsfläche zu niedrigen Molekulargewichten steil, zu höheren hingegen langsam ansteigt. Die Verträglichkeit zeigt ein ähnliches sattelförmiges Bild, mit einem Minimum bei -75°C . Die Weichmachereffektivität steigt hingegen mit dem Molekulargewicht stetig an. Zusammenfassend ergibt sich, die Dialkylester sind gute Weichmacher, haben aber den Nachteil, daß für $M < 350$ die Flüchtigkeit zu groß und für $M > 400$ die Verträglichkeit zu schlecht ist. Sie kann verbessert werden, indem man in das Molekül polare Gruppen einführt. Geht man von der Azelain- zur Oxa- und Thiodibuttersäure über, so steigt die Verträglichkeit. Ähnlich wirkt die Verwendung chlorierter Alkohole größerer Kettenlänge. Die Weichmachereffektivität nimmt dabei jedoch ab, da die Molekularbeweglichkeit geringer wird. Schließlich wird das ähnliche Verhalten der Phthalate diskutiert, die entsprechenden Werte ebenfalls tabelliert und auf den ungünstigen Einfluß der Verzweigung eingegangen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Blamey, J. D. und H. J. Yadley, **Electrolytic Desalting with Ion-Exchange Membranes** (Elektrolytische Entsalzung durch Ionenaustauscher-Membranen). (Nature 177, 83, 1956.) (1 S.)

Beschreibung einer einfachen Apparatur unter Verwendung von Ionenaustauschermembranen, die sich zur elektrolytischen Entsalzung von physiologischen Lösungen vor ihrer Trennung durch Papierchromatographie eignet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

James, R. H. und G. A. Welch, **Adsorption of Trace Amounts of Cations on Anion Exchange Resins by the Formation of Insoluble Salts** (Adsorption von Spurenelementen an Anion-Austauscherharzen durch Bildung unlöslicher Salze). (Nature 177, 183-184, 1956.) (1 S.)

Die Anionenkonzentration an der Oberfläche von Anionenaustauscherharzen ist sehr groß, und

Kationen, die mit diesen Anionen unlösliche Niederschläge bilden, werden dort niedergeschlagen. Um zu prüfen, ob auch innerhalb der Harzpartikeln diffundierende Kationen festgehalten werden, wurden trägerfreie Radioisotopen in wäßriger Lösung durch das Filterbett geschickt und ihr Verhalten in Beziehung gesetzt zur Löslichkeit der verwendeten Verbindungen und zur Bildung löslicher Komplexionen.

Verbindungen, deren Löslichkeit unterhalb 1,5 g/l liegt, können auf diese Weise zur Kollektion der entsprechenden Kationen verwendet werden. Diese Spurenelement-Kollektion ist wirksamer und selektiver als die „Gewichts-Co-Präzipitation“.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Sweitzer, C. W., F. Lyon und T. S. Grabowski-Brooklyn, **Cure of Carbon Black-Unsaturated Polyester Mixtures** (Vulkanisation von Gemischen aus Ruß und ungesättigten Polyester). (Ind. Eng. Chem. **47**, 2380, 1955.) (5 $\frac{2}{3}$ S.)

Die Anwendung von Ruß als Verstärkungsfüllstoff für Polyester-Vinylmonomer-Gemische bereitet Schwierigkeiten, da Ruß die Vulkanisation verzögert. Die Untersuchung der Peroxyd-initiierten Vulkanisation gibt Aufschluß über den Einfluß, den Ruß auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit ausübt. – Die beschriebenen Versuche sprechen dafür, daß beim Peroxydzerfall die Katalysator-Bruchstücke an der Ruß-Oberfläche adsorbiert werden und dabei ihre Radikalaktivität abgeben; d. h. an der Ruß-Oberfläche tritt eine Stabilisierung der Radikale durch Resonanz oder Rekombination ein. Die Adsorptionsaktivität von Ruß ist für Diaroyl-Peroxyde größer als für Alkyl-Peroxyde.

Bei Katalysierung der Polyester-Vulkanisation mit Diaroyl-Peroxyden in Kombination mit aromatischen Aminen wirkt Ruß beschleunigend. Sowohl Peroxyd als auch Amin werden vom Ruß adsorbiert, wodurch die Radikalbildung beschleunigt wird. Hinzu kommt, daß die Inaktivierung verlangsamt wird, da die Reaktionsplätze an der Ruß-Oberfläche durch das Amin blockiert werden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

b) Elastomere

Ecker, R.-Leverkusen, **Temperaturabhängigkeit statischer und dynamischer Verformungseigenschaften von Kautschuk-Vulkanisaten und anderen Hochpolymeren**. (Kautschuk u. Gummi **9**, 2 WT, 1956.) (8 S.)

Das Studium der Verformungseigenschaften von Hochpolymeren gibt Aufschluß über die physikalischen Vorgänge im Innern der Materie; insbesondere wird untersucht, in welchem Maße sämtliche Verformungsvorgänge von der Temperatur abhängig sind. Die wichtigste Materialkonstante fester Körper, der *E*-Modul, ist ein Maß für den Widerstand gegen die Verformung. Zur Berücksichtigung der bei Deformationsbeanspruchung von Hochpolymeren auch auftretenden Verschiebungen von Molekülen und Molekülverbänden, wodurch Energieumwandlungen und irreversible Verformungen verursacht werden, wird der komplexe *E*-Modul eingeführt; d. h. zum *E*-Modul kommt ein zweites (imaginäres) Glied, welches das viskoplastische Verhalten charakterisiert. Aus den zahlreichen Versuchen ist ersichtlich, daß der komplexe *E*-Modul von der Temperatur, von der Frequenz der dynamischen Verformung, vom Spannungszu-

stand und von der chemischen Zusammensetzung des Polymeren abhängig ist. Die Beziehung der Verformungsvariablen untereinander wird ebenfalls untersucht. Die Messung der Temperaturentwicklung bei dynamischer Verformung zeigt, daß jedes der geprüften Polymerisate eine eigene Temperaturcharakteristik hat.

Viele Diagramme veranschaulichen die Versuchsergebnisse.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Endter, F.-Konstanz, **Die Identifizierung von Füllstoffen in Vulkanisaten**. (Kautschuk und Gummi **8**, WT 302, 1955.) (5 S.)

Zur Klassifizierung der Rußsorten in rußgefüllten Vulkanisaten werden mehrere Verfahren angegeben; eingehend beschrieben wird ein Pyrolyseverfahren (die entsprechende Apparatur ist abgebildet). Aus dem anfallenden Pyrolyse-Rückstand kann der gesamte Füllstoff-Gehalt ermittelt werden, während die Bestimmung der Teilchengröße sowie der Oberfläche elektronenmikroskopisch erfolgt.

Die Identifizierung anorganischer Füllstoffe kann sowohl chemisch als auch röntgenographisch erfolgen. Die Röntgenanalyse nach dem Debye-Scherrer-Verfahren hat den Vorteil, daß sie direkt am Vulkanisat ohne vorherige Aufarbeitung ausgeführt werden kann. Bei komplizierten Vulkanisaten wird jedoch die Isolierung der Füllstoffe z. B. durch Pyrolyse empfohlen. An einigen Beispielen und den dazugehörigen Röntgendiagrammen wird das Verfahren beschrieben und die Auswertung erläutert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Lorenz, O. und W. Scheele-Hannover, **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 6. Mitt. Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Dibenzoylperoxyd (I)**. (Kautschuk und Gummi **8**, WT 273, 1955.) (7 $\frac{2}{3}$ S.)

Die Kinetik der Vulkanisation von Naturkautschuk mit Dibenzoylperoxyd wird studiert, da die Reaktionsweise dieses Peroxydes mit Doppelbindungen weitgehend erforscht ist und zur Aufklärung der Vulkanisation mit Thiuramsulfiden beitragen kann.

Die kinetische Analyse wird bei Temperaturen von 50 bis 110° C durchgeführt und zeigt, daß sowohl die Abnahme der Peroxyd-Konzentration als auch die Bildung von Benzoesäure Reaktionen erster Ordnung sind. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten sind unterschiedlich, werden jedoch bei tiefen Temperaturen einander gleich. Auf die kinetischen Analogien zwischen Thiuram- und Peroxyd-Vulkanisation wird hingewiesen; bei beiden Reaktionen muß die Bildung einer Zwischenverbindung angenommen werden. Die Versuchsergebnisse können mit den von Farmer und Bartlett entwickelten Reaktionsschemen nicht in Einklang gebracht werden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Maron, S. H. und A. E. Levy-Pascal-Cleveland, **Rheology of Synthetic Latex. VI. The Flow Behavior of Neoprene Latex** (Rheologie von synthetischem Latex. VI. Das Fließverhalten von Neopren Latex). (J. Coll. Sci. **10**, 494, 1955.) (9 $\frac{1}{2}$ S.)

Durch Wahl eines anderen Polymeren (Neopren 60) wird der Einfluß der dispersen Phase auf das Fließverhalten von Latex studiert. Bei konstanter

Temperatur (29,94° C) wird die Konzentration des Polychloroprens im Latex von 0–0,51 Vol.-Teilen variiert bei Scherkräften zwischen 30 und 800 dyn/cm². Die Beziehung zwischen relativer Viskosität η_{rel} und den beiden Variablen, Konzentration v und Scherkraft F_m , gibt eine modifizierte Eilers-Gleichung:

$$\eta_{rel} = \left(1 + \frac{\alpha v}{1 - \beta v} \right)$$

worin α eine Konstante und β eine Funktion der Scherkraft ist. Die Gleichung gilt sowohl für Konzentrationen unter 0,20 Vol.-Teilen, im Newtonschen Bereich, als auch oberhalb dieser Konzentration. Die Abweichung vom Newtonschen Verhalten ist um so größer, je höher die Konzentration und je geringer die Scherkräfte sind. Die Extrapolation von η_{rel} auf ∞ ergibt eine Konzentration von 0,55–0,61, ein Wert, der tiefer liegt als beim GR-S-Latex.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Liponski, M., und J. d'Auzac-Indochina, **Relation entre la composition du latex et les propriétés des caoutchoucs qui en sont issues** (Die Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Latex und den Eigenschaften der daraus gebildeten Kautschuk-Sorten). (Rev. Gen. Caoutch. 32, 1108, 1955.) (6 S.)

Die Vulkanisationscharakteristiken, z. B. der E-Modul, hängen zum großen Teil von der Art und der Konzentration der kautschukfremden Bestandteile im Latex ab. Insbesondere wirken einige Stickstoffbasen, wie Stachydrin, Methylamin u. a., als Vulkanisationsbeschleuniger. Durch Veränderung der Koagulationsbedingungen kann man den Modul beeinflussen und seine Inkonsistenz vermindern. Ferner ist die Natur der dispersen Phase und die spez. Oberfläche der Kautschukpartikeln von bedeutendem Einfluß auf die Charakteristiken.

Auf Grund dieser Beobachtungen sind die Eigenschaften der handelsüblichen Kautschuktypen zu erklären. Die Kenntnis der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Latex und den Eigenschaften des Kautschuks bietet die Möglichkeit, Kautschuk mit relativ konstanten Charakteristiken zu produzieren und Standardtypen für verschiedene Verwendungszwecke zu entwickeln.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Amerongen, G. J. van-Delft, **Oxidative and Nonoxidative Thermal Degradation of Rubber** (Oxydativer und nichtoxydativer thermischer Abbau von Kautschuk). (Ind. Eng. Chem. 47, 2565, 1955) (10 S.)

Es wird der thermische Abbau von vulkanisiertem und unvulkanisiertem natürlichem Kautschuk sowie von GR-S untersucht. Der Einfluß des Sauerstoffes, die Abhängigkeit vom Kautschuktyp, von Füllstoffen und von Vulkanisationsbeschleunigern wird studiert.

Bei unvulkanisiertem Kautschuk zeigt sich eine Abnahme der Viskosität als Folge des thermischen Abbaus sowohl bei Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von Sauerstoff. Beim vulkanisierten Kautschuk äußert sich der thermische Abbau vor allem in der Abnahme der Dehnbarkeit; es zeigt sich, daß für die Verschlechterung der Materialeigenschaften die Oxydationsgeschwindigkeit maßgebend ist. Ein hitzebeständiger Kautschuk soll daher schwer oxydierbar sein, wie es z. B. beim GR-S der Fall ist. Jedoch liefert auch natürlicher

Kautschuk, mit Tetramethylthiuramdisulfid vulkanisiert und mit Ruß gefüllt, gute Resultate. Der prinzipielle Unterschied im thermischen Verhalten von nat. Kautschuk und GR-S ist, daß beim ersten der Abbau überwiegt, während beim GR-S eine Vernetzung eintritt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Warriek, E. L.-Pittsburgh, **Effects of Radiation on Organopolysiloxanes** (Einfluß der Bestrahlung auf Organopolysiloxane). (Ind. Eng. Chem. 47, 2388, 1955.) (5 S.)

Im Hinblick auf die Entwicklung von Elastomeren und Harzen als Baustoffe für die Umkleidung von Strahlungsquellen hoher Intensität werden verschiedene Organopolysiloxane durch Strahlung vulkanisiert. Beschrieben werden Versuche mit Cyclotron-Strahlung, Cobalt-60 γ -Strahlung, Elektronen- und Röntgenstrahlung. Dabei wird festgestellt, daß die so vulkanisierten Polysiloxane, z. B. Dimethylpolysiloxan, ausgezeichnete Hochtemperatur-Eigenschaften haben. In mancherlei Hinsicht erhält man analoge Resultate wie bei der Bestrahlung von organischen Polymeren. Es wird ferner gezeigt, daß die Bestrahlung mit hoher Energie eine Vernetzung bewirkt; ein Vergleich mit peroxydisch vernetzten Produkten zeigt jedoch eine geringe Überlegenheit der bestrahlten Organopolysiloxane in Bezug auf die Hochtemperatur-Eigenschaften. – Zur Umkleidung von Strahlungsquellen eignen sich am besten phenylsubstituierte Siloxane.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Gent, A. N.-Welwyn Garden City, Herts., Engl., **Crystallization in Natural Rubber. IV. Temperature Dependence** (Kristallisation in natürlichem Kautschuk. IV. Temperaturabhängigkeit). (J. Polymer Sci. 18, 321–334, 1955.) (13½ S.)

Dilatometrisch wird die Kristallisationsgeschwindigkeit von unvulkanisiertem und vulkanisiertem Kautschuk gemessen. Untersucht wird der Temperaturbereich von – 37 bis 0° C.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Keimbildung kann durch die klassische Theorie in erster Näherung beschrieben werden, während der zeitliche Verlauf der Kristallisation durch eine Funktion vom „Avrami-Typ“ angenähert erfaßt wird. Die entsprechenden Messungen wurden an gereinigtem Kautschuk durchgeführt; denn die Experimente zeigen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit von natürlichem Kautschuk (smoked sheet) durch Verunreinigungen, wie z. B. Stearinsäure, unterhalb 0° erhöht wird. Beim Vorhandensein von Vernetzungsstellen wird die Kristallisation verlangsamt, da die Beweglichkeit der Kettensegmente gehemmt ist. – Die entsprechenden Formeln werden entwickelt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Turska, E. u. A. Broda-Lodz, **Z badan nad kinetyka katalitycznej ϵ -kaprolaktamu** (Untersuchung der Kinetik der ϵ -Caprolactam-Polymerisierung). (Z. Nauk. Politechn. Lodzkiej 4, 49, 1954.) (10 S.)

Die durch NaOH katalysierte Polymerisation des ϵ -Caprolactams wurde bei hohen Temperaturen mit Hilfe der thermischen Analyse untersucht und dabei der Einfluß der Katalysatormenge sowie die inhibierende Wirkung der ϵ -Aminocaproinsäure geklärt.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Larose, P.-Ottawa, **The Sorption of HCl by Textile Fibers. Part III. Sorption by Proteins and by Nylon** (Die Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Textilfasern. III. Teil: Sorption durch Proteine und durch Nylon). (Text. Res. J. **25**, 1004, 1955.) ($2\frac{4}{5}$ S.)

Läßt man Nylonfasern HCl aufnehmen und desorbiert letztere wieder, so bleibt eine gewisse Menge HCl gebunden. Das Sorptionsmaximum liegt im Fall des unverstreckten Nylons höher als im Fall des verstreckten. Die Orientierung der Makromolekülketten wird durch die HCl-Einwirkung verringert. Die Ergebnisse werden mit denen von L. E. Peterson (These 1954, Universität Minnesota) verglichen, welcher nach Entfernung der HCl bei 90° C im Vakuum keine Schädigung der textilen Eigenschaften gefunden hatte. Verfasser findet keine erhebliche Polymerisationsgraderniedrigung. Die Sorptionswärme wird zu -14 kcal/Mol gefunden, wenn 12,6 Millimol HCl aufgenommen werden und zu $-12,5$ kcal/Mol, wenn 11,5 Millimol HCl aufgenommen werden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Alvsaker, J. und H. A. Turner, **Experiments on the Condensation of Urea and Formaldehyde on Cellulosic Materials** (Experimentelle Untersuchungen über die Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd auf Zellulosematerialien). (J. Soc. Dyers Colour. **71**, 797, 1955.) (20 S.)

Es wird der Zusammenhang zwischen der Art der Trocknung bzw. der Nachbehandlung der Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensate auf der Viskosefaser und den Eigenschaften der behandelten Materialien (Menge des aufgenommenen Harzes, Waschbeständigkeit der Harzausrüstung, Knitterechtheit, textilmechanischen Eigenschaften und Wasseraufnahme) untersucht. Die Trocknung bzw. Behandlung bei hohen Temperaturen mit den Vorkondensaten erfolgt teils in belüfteten, teils in geschlossenen Gefäßen (unter Benutzung verschiedener Formaldehydkonzentration in der umgebenden Luft).

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Fong, W. und H. P. Lundgren-Albany, Cal., **Treatment of Wool Scouring Wastes with Colloidal Bentonite** (Behandlung der Abwässer aus der Wollreinigung mit kolloidem Bentonit). (Text. Res. J. **25**, 994, 1955.) (7 S.)

Die Ausfällung der fällbaren Bestandteile aus den Bädern der Wollreinigung, die normalerweise mittels Säure erfolgt (wobei der Sauerstoffverbrauch, mittels der Permanganatmethode ermittelt, um 33% sinkt) kann dadurch verbessert werden, daß man nach der Ansäuerung auf einen pH-Wert zwischen 3 und 4 dispergierbare Bentonite in Mengen zwischen 0,1 und 0,5% zusetzt (wobei der Sauerstoffverbrauch nach der Permanganatmethode um 60% abnimmt).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Olofsson, B.-Gothenburg, **The Combination of Wool with Acids** (Die Bindung von Säuren an Wolle). (J. Soc. Dyers Colour. **72**, 19, 1956.) ($4\frac{2}{3}$ S.)

Verfasser antwortet auf eine Kritik von L. Peters (J. Soc. Dyers Col. **70**, 436, 1954) und verteidigt die Benutzung der Gilbert-Ridealschen

Theorie an Stelle der Donnanschen Theorie, da nur erstere Gleichgewichtskonstanten für den Austausch der Ionen Cl^- und SO_4^{2-} auf Wolle liefere, die mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Aus Betrachtungen über den Einfluß des Quellungsvolumens und der Ionenvolumina sowie des Zusammenhangs zwischen thermodynamischem Potential und pH werden weitere Argumente zugunsten der Gilbert-Ridealschen Theorie gewonnen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Sieglwart, Y., L. Rebenfeld und E. Pascu-Princeton, **Cellulose Studies. Part XX. Comparison of Polymolecularity of Celluloses Degraded by Acid Hydrolysis and by Alkali Aging** (Cellulose-Studien. XX. Teil: Vergleich der Polymolekularität der durch Säurehydrolyse und der durch alkalische Reifung abgebauten Zellulose). (Text. Res. J. **25**, 1001, 1955.) ($3\frac{1}{4}$ S.)

Die Polymerisationsgradverteilung wird durch Fraktionierung der Zellulosenitrate ermittelt. Während bei der sauren Hydrolyse in der (differenziellen) Verteilungskurve das übliche einfache Maximum auftritt, werden im Fall des zum gleichen Durchschnittspolymerisationsgrad führenden alkalischen Abbaues 2 Maxima beobachtet, das eine bei einem Polymerisationsgrad von etwa 400 und das andere bei einem solchen von etwa 600; es wird auf periodisch auftretende schwache Stellen geschlossen, für deren Abstand voneinander als obere Grenze 400 Grundmoleküle angegeben werden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Lemiszka, T. u. J. C. Whitwell-Princeton, N.J., **Stress Relaxation of Fibers as a Means of Interpreting Physical and Chemical Structures. Part. I. Determination of the Relative Accessibility of Fibers** (Spannungsrelaxation von Fasern als Mittel zur Deutung physikalischer und chemischer Strukturen. Teil I. Bestimmung der relativen Angreifbarkeit von Fasern). (Text. Res. J. **25**, 947, 1955.) (9 S.)

Die Spannungsrelaxation in destilliertem Wasser hängt den Verfäusern zufolge von der Aufhebung von Nebenvalenzbindungen ab und kann als ein Maß für die Angreifbarkeit (accessibility) bzw. Reaktionsfähigkeit der Faser bzw. des amorphen Anteils aufgefaßt werden; sie hängt bei Reyon und Ramie sowohl von der Temperatur wie vom Säuregehalt ab. Soweit die Anwendung von 1-normaler Salzsäure an Stelle von Wasser zu einer Spannungsrelaxation führt (Nylon), hängt sie mit der Aufhebung von Hauptvalenzbindungen zusammen und ist vom Verstreckungsgrad abhängig. Bei Dynel und Dacron ist die Spannungsrelaxation ebenfalls von der Verstreckung abhängig, es bestehen aber zwischen destilliertem Wasser und 1-normaler Salzsäure keine Unterschiede, so daß offenbar in diesen Fällen keine Hauptvalenzketten gesprengt werden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Pearson, R. L., A. G. Funk u. R. Eyring, **The Breaking of Single Cotton Fibers under Various Conditions** (Der Bruch der Baumwoll-Einzelfaser unter verschiedenen Bedingungen). (Text. Res. J. **25**, 961, 1955.) ($2\frac{1}{4}$ S.)

Es wird statistisch die Reißfestigkeit von Baumwoll-einzelfasern in Wasser bzw. Natronlauge verschiedener Temperatur untersucht. Die Reißfestigkeit der Baumwollfaser hat einen größeren Streukoeffizienten als diejenige einer technisch her-

gestellten Hydratzellulosefaser; d. h. die Baumwollfaser ist unregelmäßig gebaut und hat schwache Stellen. Mit steigender Laugekonzentration nimmt die Reißfestigkeit zu, um bei sehr hohen Konzentrationen wieder abzunehmen. (Maximum bei 1-molarer Lauge; der Zusammenhalt der Fibrillen ist hier am stärksten.)

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Larose, P.-Ottawa, **The Sorption of HCl by Textile Fibers. II. Sorption by Modified Wool Fibers and Other Fibers** (Die Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Textilfasern. II. Die Aufnahme durch veredelte Wollfasern und andere Fasern). (Text. Res. J. **25**, 956, 1955.) (5½ S.)

Fortsetzung der in Text. Res. J. **23**, 91, 1953 erschienenen Arbeit. Es wird die Chlorwasserstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Zeit bei Wolle (auch bei KOH-, Äther-, Difluorbenzol-behandelter bzw. gefärbter Wolle sowie bei α -Keratose, die aus mit Peressigsäure behandelter Wolle hergestellt worden war), bei Naturseide, Perlon, Rilsan, Orlon und Daeron untersucht und der schon früher gezogene Schluß bestätigt gefunden, daß für die Chlorwasserstoffaufnahme hauptsächlich die Peptidbindungen verantwortlich sind.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Valley, R. B.-Rochester, **A Study of the Alcoholysis of Cellulose** (Eine Studie über die Alkohololyse der Zellulose). (Text. Res. J. **25**, 930, 1955.) (9½ S.)

Die Alkohololyse bzw. der alkoholytische Abbau von Zellulose wurde mittels Methanol, n-Butanol, n-Hexanol und n-Oktanol und Chlorwasserstoff durchgeführt. Der Abbau (Polymerisationsgradabnahme bzw. Abnahme der Viskosität in Cuén) erfolgte nach Maßgabe des ursprünglich vorhandenen und des durch die Reaktion gebildeten Wassers und trat bei allen Versuchen ein. Der in Lösung gebrachte Anteil der Linters stieg mit dem Molekulargewicht des verwendeten Alkohols. Es wird ein Überblick über die einschlägige Literatur gegeben.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Olofsson, B.-Gothenburg, Schweden, **Absorption and Desorption of Hydrobromic Acid in Wool** (Absorption und Desorption von Bromwasserstoffsäure in Wolle). (Trans. Far. Soc. **51**, 1583, 1955.) (8¾ S.)

Die vom Verfasser in Faraday Soc. Discussions **16**, 34 (1954) gegebene mathematische Behandlung der Vorgänge bei der Diffusion adsorbierter Stoffe in Fasern wird für den Fall Bromwasserstoffsäure in Wolle verfeinert. Abgesehen von der ersten Minute, welche anscheinend zur Einstellung eines quasistationären Zustandes („Pseudogleichgewichts“) benötigt wird, ergeben sich sowohl unter Benutzung der Langmuirschen Isotherme, bzw. vom Verfasser berechneter Isothermen oder der experimentellen Isotherme lineare Beziehungen zwischen D/a^2 und der Zeit t , wobei D die Diffusionskonstante und a der Faserradius ist. Die Absorptions- und die Desorptionskoeffizienten haben die gleiche Größenordnung und die zugehörigen Aktivierungsenergien sind gleich; ihre Größe läßt erkennen, daß das Eindringen der Säure in die Faser-Phase einen erheblichen Energieaufwand erfordert.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Chipalkatti, H. R., V. B. Chipalkatti u. C. H. Giles, **The Adsorption of Some Organic Vapours by Wool and Nylon** (Die Adsorption einiger

dampfförmiger organischer Stoffe durch Wolle und Nylon). (J. Soc. Dyers Colour. **71**, 652, 1955.) (8 S.)

Es wird die Adsorption von Methanol, Äthanol, n-Propanol, Äthylenglykol, Essigsäure, Azeton, Dioxan, Äthylazetat, Azobenzol, Pyridin, Triäthylamin, Phenol und Wasser aus der Gasphase auf Wolle und Nylonfasern hinsichtlich Geschwindigkeit und Wiederholbarkeit untersucht. Verbindungen mit Hydroxylgruppen haben besonders große Affinität zu den Fasern; sie dürften in monomolekularer Schicht auf bevorzugten Stellen adsorbiert werden, wahrscheinlich infolge Brückenwasserstoffbindung an die Sauerstoffatome der Amid- bzw. Peptidgruppen. Bei Abwesenheit von Sauerstoff und Wasserdampf sind die Fasern genügend beständig, um auch Versuche bei Temperaturen von 150° C durchführen zu können. Wiederholungen des Adsorptions-Desorptionszyklus führen zu vermehrter und zum Teil auch beschleunigter Aufnahme.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Wronski, M.-Lodz, **Theory of Viscose Ripening**. (J. Polymer Sci. **19**, 212–213, 1956.) (1 S.)

Es wird eine Gleichung für den Zusammenhang zwischen der Reifungsgeschwindigkeit einer Viskose und den Konzentrationen von Zellulose-xanthat, CS₂ und NaOH aufgestellt; der Hauptteil der von Kagawa und Kobayashi (J. Polymer Sci. **7**, 421, 1951) erhaltenen experimentellen Ergebnisse befriedigt diese Gleichung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wronski, M.-Lodz, **Amperometric Titration of Viscose**. (J. Polymer Sci. **19**, 213–214, 1956.) (1 S.)

Für die Untersuchung der Viskose wird die Leitfähigkeitstiteration unter Benutzung der Quecksilbertropfelektrode empfohlen, wobei als Reagenz 0,04-normale Bleinitratlösung in Gegenwart 0,1-normaler NaOH (unter Rührung) benutzt wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rånby, B. G., E. H. Immergut und H. F. Mark-Uppsala und Brooklyn, **Neuere physikalisch-chemische Untersuchungen über Cellulose und verwandte Kohlehydrate**. (Chem. B. **89**, 526–534, 1956.) (9 S.)

Die Reihenfolge der Schärfe der Röntgendiagramme bei Zellulosen verschiedener Herkunft ist: Holz, Baumwolle, Bakterienzellulose, tierische Zellulose, Algenzellulose (zunehmende Schärfe und Auflösung). Der geringere Widerstand der Holzzellulose bei der Quellung mittels NaOH hängt nicht mit Unterschieden der Fasermorphologie sondern solchen des Zellulosegitters zusammen. Menge des hydrolytisch gelösten Anteils (heterogener Abbau) sowie reziproker Polymerisationsgrad (homogene Hydrolyse) ändern sich linear mit der Zeit; die Neigung der Geraden ist für den kristallinen Anteil charakteristisch; eine besonders schnelle Anfangsreaktion, welche für das Vorhandensein von Lockerstellen sprechen würde, konnte nicht gefunden werden. Die elektronenmikroskopische Verfolgung der heterogenen Hydrolyse ergibt, daß zu Beginn die (kristallinen) Zellulosefibrillen in kleinere stäbchenförmige Partikel zerlegt werden, wobei bei etwa gleicher Dicke (ca. 100 ÅE) die Partikel im Fall der Baumwollzellulose länger (ca. 450 ÅE) als im Fall der Holzzellulose (ca. 350 ÅE) ist. Setzt man den heterogenen Abbau fort, bis nur noch etwa 15% der Zellulose ungelöst sind, so zeigen im Fall der Baumwollzellulose weder

das Elektronenmikroskop noch das Röntgendiagramm noch das osmotisch bestimmte Molekulargewicht (der nitrierten Proben) meßbare Änderungen, während dies bei Holzzellulose der Fall ist. Zur Erklärung des auffälligen Verhaltens der Baumwollzellulose wird angenommen, daß eine einmal angegriffene Partikel rasch abgebaut wird (bevor weitere Partikeln in größerer Anzahl angegriffen werden). Aus nitrierten (vorher delignifizierten) Holzfasern (die in gewissen Lösungsmitteln völlig löslich sind) läßt sich durch ein 35% oder weniger Äthylazetat enthaltendes Äthylazetat-Äthanol-Gemisch ein viel Mannose und Xylose enthaltender Anteil von einem größenordnungsmäßig 10^3 betragenden Polymerisationsgrad entziehen, während der Rückstand aus fast reiner Zellulose besteht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Barriault, R. und L. W. Grauholz-Wilmington, Del., **Formation of Spherulitic Structure in Polyhexamethylene Adipamide (66 Nylon). I. Structure of Spherulites at Room Temperature** (Die Bildung von sphärolitischer Struktur in Polyhexamethylenadipamid. 66 Nylon. I. Struktur der Sphärolite bei Zimmertemperatur). (J. Polymer Sci. 18, 393, 1955.) (11 S.)

Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskop zeigen, daß Sphärolite und transkristalline Bereiche von Nylon doppelbrechend sind. In den Sphäroliten ist die Doppelbrechung radial positiv und sie hat bei beiden Strukturen annähernd den gleichen Wert von 0,01. Es wird gefolgert, daß die Polymerketten in tangentialen Ebenen orientiert sind, während die H-Bindungen radial angeordnet sind. Röntgendiagramme bestätigen diese Auffassung.

Sphärolite entstehen spontan unterhalb der Schmelztemperatur und wachsen so lange, bis sie durch andere Sphärolite gestört werden. Die Keimbildung vollzieht sich bevorzugt an der Oberfläche, denn es wird gezeigt, daß Sphärolite und transkristalline Bereiche aus den gleichen Kristalliten entstehen. Ist nämlich die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr groß, so bilden sich keine Sphärolite sondern nur transkristalline Bereiche aus, welche sich hauptsächlich an der Oberfläche sowie an Grenzflächen zwischen Nylon und anderen Substanzen befinden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Luck, W.-Ludwigshafen/Rh., **Diffusionsmessungen in Polyamidfasern II.** (Melliand Text. Ber. 36, 1267, 1955.) (4 S.)

Fortsetzung von Melliand Textilber. 36, 927, 1955. Die Eindringtiefe des Farbstoffs Palatinecht-orange GEN (in den Querschnitt von Polyamidfasern) ist linear abhängig von der Quadratwurzel aus der Einwirkungsdauer. Die Neigung der zugehörigen Geraden (in der graphischen Darstellung) ist der Quadratwurzel aus der Diffusionskonstanten proportional, womit auch die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe festgelegt ist; hieraus ergeben sich Aktivierungsenergien für die einzelnen Farbstoffklassen; so haben z. B. gewisse sulfo- bzw. sulfonamidgruppenfreie Farbstoffkomplexe eine größere Aktivierungsenergie als Dispersionsfarbstoff Rot BB und Chromkomplexfarbstoff Braun SRN. Farbstoffe mit ähnlicher Aktivierungsenergie lassen sich gut kombinieren. Die Aktivierungsener-

gien erreichen teilweise größenordnungsmäßig die Affinität der Farbstoffe zu Nylon. Die Aktivierungsenergien haben im Fall ungereckter Nylonklötzchen ähnliche Größe wie im Fall unverstreckter Faser. Bei verstreckten Perlonfäden ist die Eindringgeschwindigkeit kleiner als bei unverstreckten. Der Quotient der entsprechenden Eindringkonstanten ist für verschiedene Farbstoffe verschieden. Bei zwei untersuchten Chromkomplexfarbstoffen steigt die Eindringkonstante mit sinkendem pH -Wert. Auf die Abhängigkeit der visuellen Eindringzonenengrenze von der verwendeten Lichtwellenlänge muß geachtet werden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Brown, A.-Charleston, **Second-Order Transition Temperature and Fiber Properties** (Einfriertemperatur und Fasereigenschaften). Text. Res. J. 25, 891, 1955.) (11 S.)

Zur Bestimmung der Einfriertemperatur von Fasern wird einerseits die Temperaturabhängigkeit des Rückformungsvermögens betrachtet, d. h. der Prozentsatz der reversiblen Dehnung nach Streckung um 1,3%, andererseits die Temperaturabhängigkeit der (nicht näher bezeichneten) Steifheit (vermutlich nach Harris der Quotient aus Reißfestigkeit und Dehnung). Bei Dacron (Polyäthylenterephthalat) wird ein steiles Absinken der Steifheit bei 60–100° C (Auflockerung der amorphen Phase) und bei 250° C (Schmelzen der Kristallite) beobachtet, während bei Zellulosediazetat, welches rein amorph ist, nur ein einmaliges steiles Absinken der Steifheit (180°, Einfriertemperatur) beobachtet wird; bei der teilweisen kristallinen Triazetatfaser Arnel wird dagegen ein zweites Absinken bei noch höherer Temperatur (dem Schmelzpunkt entsprechend) beobachtet. Im Fall des Rückformungsvermögens (resiliency) dagegen wird an Stelle eines steilen Absinkens ein Minimum bei der Einfriertemperatur beobachtet (z. B. bei Orlon und Dynel).

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Parisot, A.-Paris, **Über die zwischenmolekularen Anziehungskräfte in den Polyamidfasern** (Mell. Text. Ber. 37, 65, 1956.) (10½ S.)

Besprechung des Einflusses von Schmelzpunkt, Einfriertemperatur, Abstand der aktiven Gruppen, Substitution, Molekülkonfiguration, Polymolekularität und Molekülverzweigung auf die zwischenmolekularen Kräfte bzw. die Kristallgitterbildung bei Polyamiden und die Steifheit der Polyamidfasern. Besonders besprochen werden der Einfluß der Zahl bzw. (Un)geradzahligkeit der Methylengruppen im Grundmolekül, der Resonanz und Mesomerie der Amidgruppen und des Champetier-Aélienschen Wasserstoffbrückenindex. Es wird auf einen Widerspruch hingewiesen, der bei Perlon zwischen einem Schema der Kettenmolekülanordnung nach Brill und der Regel von Champetier-Aélien (bezügl. des zu erwartenden Schmelzpunktes) besteht.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

c) Textilveredlung

Atherton, E., D. A. Downey und R. R. Peter-Manchester, **Studies of the Dyeing of Nylon with Acid Dyes. Part I: Measurement of Affinity and the Mechanism of Dyeing** (Untersuchungen über den Färbvorgang bei Nylon mit Säurefarbstoffen. I. Teil: Messungen der Affinität und Färbemechanismus). (Text. Res. J. 25, 977, 1955.) (17 S.)

Beim Einbringen von Nylonfaser in ein Farbad, welches Farbstoff und Säure enthält, begibt sich das Wasserstoffion an die Karboxylgruppe, und die positiv geladene Aminogruppe wird dadurch befähigt das langsam diffundierende Farbstoffion zu binden; d. h. der Vorgang der Färbung vollzieht sich ähnlich wie bei Wolle. Auf Grund thermodynamischer Betrachtungen wird für Säurefarbstoffe eine Beziehung zwischen der Affinität dieser Farbstoffe zu Nylon und der Desorbierbarkeit mittels anorganischer Ionen abgeleitet und bei 12 Säurefarbstoffen bestätigt gefunden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Würz, A.-Ludwigshafen, **Über neuere Erkenntnisse und Erfahrungen beim Färben von synthetischen Fasern.** (Melliand Textilber. 37, 83, 1956.) (7 1/2 S.)

Es wird das Färben von Polyamidfasern, Polyakrylnitrilfasern, Polyvinylalkoholfasern, Polyvinylchloridfasern, Fasern aus Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid und Akrylnitril, Polyesterfasern und Fasern aus Zellulosetriazetat sowie der physikalisch-chemische Färbemechanismus besprochen, wobei insbesondere die Dispersionsfarbstoffe, aber auch anionische Farbstoffe (bei Polyamidfasern und Polyakrylnitrilfasern), basische Farbstoffe (bei Polyakrylnitrilfasern) und Küpenfarbstoffe (bei Polyamidfasern) berücksichtigt werden. Besonders behandelt werden die Unterschiede im färberischen Verhalten bei Fasern aus Zellulosediazetat und Zellulosetriazetat sowie die Einflüsse der Herstellungsweise und thermischen Nachbehandlung insbesondere bei Triazetatfasern auf Anfärbbarkeit und Farbechtheit.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

Nossal, P. M. und D. J. Morton-Adelaide (Austr.), **A Rapid Mill for the Disintegration of Yeast** (Eine hochoberflächige Stahlmühle zur Zellfreimachung von Hefe). (Biochim. Biophys. Acta 19, 388–389, 1956.) (1 1/2 S.)

Für viele Untersuchungen ist die Darstellung größerer Mengen zellfreier Hefe und anderer Mikroorganismen erforderlich. Man kann das bequem in einer Utter-Werkman-Mühle durchführen, wenn man deren Kegel, statt aus Glas, aus gehärtetem Stahl herstellt, wodurch man eine Steigerung der Geschwindigkeit, des Druckes und der Sicherheit erzielt. In weniger als 5 Minuten erhält man über 40% zellfreie Substanz, die in ihrer Qualität den Präparaten aus dem high-speed-shaker gleichkommt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Bergmann, W. und H. J. Fiedler-Jena, **Der Einfluß synthetischer heteropolarer linearer Kolloide unterschiedlicher Kettenlänge auf Kaolin- und Bentonitaufschlämmungen.** (Z. Pflanzenähr., Düng., Bodenkunde 72, 114, 1956.) (22 1/2 S.)

Die Prüfung von vollständig verseiften Polyacrylaten unterschiedlicher Kettenlänge hinsichtlich ihrer flockenden Wirkung auf Kaolin- und Bentonitaufschlämmungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen ließ eine eindeutige

Überlegenheit der Substanz mit dem höheren Polymerisationsgrad erkennen. Eine Zunahme der Tonmenge pro Volumeneinheit sowie eine Vergrößerung der „aktiven“ Tonoberfläche bewirkten eine Förderung der Aggregatbildung. Geringe Säuren- und Laugenzugaben führten bei der mittelpolymeren Substanz zu einem starken Abfall der Aggregatgrößen. Die höherpolymere Substanz wurde durch eine Verschiebung des pH-Wertes weniger stark beeinflusst.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Wichmann, H.-Göttingen, **Untersuchungen zur Frage der Aggregatbindekräfte in lufttrockenen Bodenumkerneln.** (Z. Pflanzennähr., Düng., Bodenkde. 71, 232, 1955.) (14 S.)

Aus den durchgeführten Untersuchungen ist zu erkennen, daß die Aggregatbindekräfte in lufttrockenen Bodenumkerneln in hohem Maße von der Mitwirkung des Wassers abhängig sind. Nach den über die Wirkungsweise von Ton- und Humuskolloiden aufgestellten Theorien darf man aus diesem Befund auf eine starke Beteiligung der Tonkolloide an der Strukturstabilität lufttrockener Bodenumkerneln schließen. Gewisse Beobachtungen sprechen für eine starke Beteiligung von elektrostatischen Bindekräften zwischen den Tonteilchen, welche im Sinne der Vorstellungen von Mattson direkt über die sorbierten Ionen gehen. Weiter zeigten die Beobachtungen, daß ein als Aggregatwasser in Frage kommender Anteil des vom Boden festgehaltenen Wassers sehr intensiv gebunden und bei gewöhnlicher Trocknung im Trockenschrank erst bei höheren Temperaturen als 105° C abgegeben wird.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Hagin, J.-Rehovot, **Rates of Nitrification in Natural and „Conditioner“-Formed Soil Aggregates of Various Sizes** (Nitrifizierungsgeschwindigkeit in natürlichen und in mit Bodenverbesserungsmitteln behandelten Bodenaggregaten verschiedener Größe). (Bull. Res. Council Israel 5B, 98, 1955.) (7 S.)

Die Pflanzen nehmen den Stickstoff hauptsächlich als Nitratstickstoff auf. Da die Geschwindigkeit der Stickstoffoxydation im Erdreich von der Struktur und Belüftung der Erdpartikeln abhängt, wird die Geschwindigkeit der Nitratbildung in natürlichem Erdreich verglichen mit der in Bodenproben, die mit „Agrylon“, einem Bodenverbesserungsmittel vom Polyacrylnitriltyp, behandelt wurden. Es wird gefunden, daß die Nitrifizierung in feineren Aggregaten viel langsamer und in weit geringerem Maße erfolgt als in gröberen Partikeln. Bei den mit Agrylon behandelten Proben ist bei gleichem mittlerem Teilchendurchmesser eine weitere bedeutende Steigerung der Nitratbildung festzustellen. Es wird angenommen, daß im „präparierten“ Erdreich die Oxydation von komplexen Stickstoffkomponenten zu Nitrat begünstigt wird.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Fiedler, H. J. u. W. Bergmann-Jena, **Die Wirkung verschiedener Bodenstrukturverbesserungsmittel.** (Angew. Chemie 67, 699, 1955.) (5 S.)

Es wird eine Übersicht über die bekanntesten Bodenstrukturverbesserungsmittel gegeben und durch eigene Befunde ergänzt.

Die mutmaßlichen Ursachen, die zur Ausbildung eines wasserstabilen Krümelgefüges führen können, werden diskutiert. Ca-Salze erhöhen das Flockungsvermögen, wirken aber nur indirekt und sind nur

beschränkt anwendbar. Größeren Erfolg erzielt man mit höherwertigen Kationen, z. B. mit „Flotal“, einem organisch-mineralischen Komplex mit 85% Eisen-Ammonium-Alaun. Die größte Wirkung zeigen langkettige organische Substanzen (Polysaccharide, Polyacrylate). Einige Mikroaufnahmen zeigen den erzielten, stark unterschiedlichen Aggregationsgrad und damit die verschiedene Wirkung der anorganischen Kationen und der synthetischen Linearkolloide.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Symposium, 127. Meeting ACS, Cincinnati, Ohio, **Altering Soil Properties with Chemicals** (Änderung der Bodenbeschaffenheit durch Chemikalien). (Ind. Eng. Chem. **47**, 2230, 1955.) (49 S.)

Symposium über die Beeinflussbarkeit der Bodenbeschaffenheit durch Chemikalien.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Kühl, H.-Berlin-Lichterfelde, **Quellzemente**. (Silikattechnik **6**, 476, 1955.) (2 S.)

Die Arbeit bringt einen Überblick über die Entwicklung und den derzeitigen Stand der Verwendung von Quellzementen. Sinn der Quellzemente ist, die Schwindung des Zementes beim Abbinden durch Zusatz quellender Stoffe zu kompensieren. Man unterscheidet dementsprechend schwach quellende (sog. „schwindfreie“) Zemente mit einer Quellung von 0,3–0,4% und stark quellende Zemente mit einem Quellvermögen von 1,0–2,5%. Die Wirkung der einzelnen Zusätze wird beschrieben. Obgleich die Festigkeitswerte der Quellzemente im Anfang der Abbindung hinter denen der normalen Portlandzemente zurückbleiben, erreichen sie doch im Endstadium der Abbindung die gleichen Werte wie die gewöhnlichen Zemente.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Neuroth, N.-Frankfurt (Main), **Der Temperatureinfluß auf die optischen Konstanten von Glas im Gebiet starker Absorption**. (Glastechn. Ber. **28**, 411, 1955.) (12 S.)

Ausgehend von den Arbeiten von I. Šimon (J. opt. Soc. Am. **41**, 336, 1951) über die Bestimmung der optischen Konstanten n und n im Gebiet starker Absorption durch Reflexionsmessungen wird der Temperatureinfluß auf die optischen Konstanten von Fensterglas, Weiß-Hohlglas und Quarzglas im Gebiete der Eigenschwingung von SiO_2 (7–12 μ) bis zu 1300° untersucht. Ein Spezialofen wird beschrieben. Im allgemeinen nimmt die Absorptionsbande mit steigender Temperatur ab und verbreitert sich nach längeren Wellen zu. Im Temperaturbereich der Entglasung können aber so starke Störungen auftreten, daß der Kurvenverlauf der optischen Konstanten ins Gegenteil verkehrt wird. Erst im Bereich der Schmelze stellt sich die alte Struktur des Spektrums wieder her. Es wird daraus gefolgert, daß im glasigen Zustande, gleichgültig ob fest oder flüssig, die gleiche Molekülstruktur vorliegt. Für Quarzglas wird die starke Verbreiterung der Bande bei hohen Temperaturen auf das Aufbrechen der SiO_2 -Vernetzung und der derart erfolgten Änderung der Si-O-Schwingungen zurückgeführt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Deeg, E.-Würzburg/Veitshöchheim, **Ein dynamisches Modell zur Demonstration einiger charakteristischer Eigenschaften des Systemes Ton/Wasser**. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32**, 323, 1955.) (5½ S.)

Die charakteristischen Eigenschaften des Systems Ton/Wasser sind durch die Oberflächenaktivität der festen Phase gegenüber den H_2O -Dipolen bedingt. Davon ausgehend wird ein Modell beschrieben, das zur Demonstration des Verhaltens feuchter Tone und Gießschlicker geeignet ist. Als „Tonblättchen“ dienen Bruchstücke des ferromagnetischen keramischen Materials „Ferrox-dure“, die „ H_2O -Moleküle“ werden durch magnetisiertes Eisenpulver dargestellt. Entsprechend den Größenverhältnissen von Tonblättchen (mittlere Korngröße 10^{-4} cm) und H_2O -Molekülen (10^{-8} cm) werden die „Tonteilchen“ 1 cm, die „ H_2O -Moleküle“ 10^{-4} cm groß gewählt. Die Dynamik des Modells wird durch Einwirkung eines (inhomogenen) magnetischen Wechselfeldes dargestellt. Dadurch wird der Eindruck erweckt, daß jedes Einzeltelchen auf Grund der ihm eigenen kinetischen Energie Bewegungen ausführt, die in ihrer Gesamtwirkung stark an die Brownsche Bewegung erinnern. In sehr eindrucksvollen photographischen Wiedergaben werden modellmäßig dargestellt und beschrieben: Bildung der Hydrathülle in Abhängigkeit von der Teilchengröße und vom H_2O -Gehalt, Adsorption kolloider Teilchen an Tone, Verkettung der Tonteilchen durch H_2O -Moleküle in Schlickern, das thixotrope Verhalten, Texturbildungen und der Schlicker-Gießprozeß in der Gipsform.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dietzel, A. u. O. W. Flörke-Würzburg, **Gleichgewichtszustände in flüssigem Glas**. (Glastechn. Ber. **28**, 423, 1955.) (3½ S.)

Es wurde die Frage untersucht, ob ein Glas bestimmter Zusammensetzung, aber verschiedener Wärmevergeschichte, verschiedene Eigenschaften im flüssigen Zustand haben kann. Als Untersuchungsmaterial dienten Gläser, bei denen ein solcher Effekt erwartet werden konnte: 1. Alkalisilikatgläser mit der etwaigen Zusammensetzung des Eutektikums zwischen SiO_2 und Disilikat, hergestellt aus Quarz bzw. Cristobalit und Alkalicarbonat, und zwar einmal im Stabilitätsbereich des Quarzes ($< 870^\circ$), zum anderen Male im Stabilitätsbereich des Tridymites ($> 870^\circ$), z. B. bei 950° und 1200° . 2. Devitrit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$), einmal unterhalb seines Zersetzungspunktes (1047°) bei 980° , ein andermal oberhalb dieses Punktes, bei 1250° erschmolzen. Alle Gläser, auf Homogenität geprüft, wurden bei 700° entglast. Röntgenanalysen ergaben keinen Hinweis auf Strukturverschiedenheiten. Im Falle der Alkalisilikatgläser zeigte sich, daß nur die Art des Alkalis, nicht aber die Höhe der Schmelztemperatur die Entglasungsprodukte bestimmte: Im Li-haltigen Glas dominiert Quarz, im Na-reichen Quarz + Tridymit, im K-reichen ausschließlich Tridymit. Beim Devitrit wurde die Kristallisationsgeschwindigkeit gemessen: Beide Gläser kristallisierten gleich schnell. Im flüssigen Glas stellen sich also Strukturgleichgewichte ein, die nur durch die chemische Zusammensetzung des Glases und durch die Temperatur gegeben sind. Die Ausgangsstoffe sind ohne Belang. Nur, wenn die Schmelze die absolute Homogenität nicht erreicht, also Vororientierung vorliegt, können die Ausgangsstoffe im Sinne eines „Erinnerungsvermögens“ der Schmelze wirken.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Stange, E. u. S. Schelinski-Weißwasser (O.L.), **Zur Frage der Entmischung des Glasrohstoffgemenges durch Bewegung.** (Silikattechnik 6, 461, 1955.) (6 1/2 S.)

Obleich nach allgemeiner Meinung Gemengeentmischungen schwere Glasfehler zur Folge haben sollen, wird in dieser Arbeit gezeigt, daß Entmischungserscheinungen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Schwankungen in der Gemengezusammensetzung sind weit mehr in der Gemengeaufbereitung zu suchen als in einer Entmischung. Die Untersuchungen geschahen durch Modellversuche und an Originalgemengen in verschiedenen Glashütten. Ein Gemenge aus feinkörnigen Bestandteilen entmischt sich, wenn überhaupt, schwerer als ein solches aus grobkörnigen. Auf Grund der Messung der Schüttwinkel wächst die innere Reibung einer Aufschüttung mit zunehmendem Feinkornanteil. Schwere, gekörnte Soda verhält sich danach ungünstiger als leichte Soda. Wenn ein Gemenge durch Rieseln oder Schütteln in einen quasiflüssigen Zustand übergeführt wird, tritt trotz der unterschiedlichen Rohwichten wegen der großen Reibungswiderstände keine oder höchstens an der Oberfläche Entmischung ein. Insbesondere ist die Homogenität eines Gemenges nicht nach Grenz- oder Oberflächenerscheinungen zu beurteilen. Der Anteil der Entmischung beim Aufprallen von Sandkörnern durch den elastischen Rückstoß bleibt in der Praxis unbedeutend. Methoden der Probenahme und der Untersuchung der Homogenität von Glasrohstoffgemengen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit des wäßrigen Auszuges werden beschrieben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dachselt, E.-Greiz-Dölau, **Die Löslichkeit von Tonerdehydrat in verdünnter Natronlauge verschiedener Konzentrationen bei 40–90° C.** (J. prakt. Chem. 274, 324, 1955.) (4 1/2 S.)

Es werden Angaben über die Löslichkeit von Tonerdehydrat mit einem Na_2O -Gehalt von etwa 45–100 g/l bei Temperaturen von 45–90° C gemacht und damit die früher von G. Baumeister und W. Fulda gemachten Angaben, die sich auf höhere Temperaturen und Na_2O -Konzentrationen beziehen, ergänzt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Dietzel, A. und R. Brückner-Würzburg, **Aufbau eines Absolutviskosimeters für hohe Temperaturen und Messung der Zähigkeit geschmolzener Borsäure für Eichzwecke.** (Glastechn. Ber. 28, 455, 1955.) (13 S.)

Verfasser entwickeln ein (bisher fehlendes) Absolutviskosimeter, das einen Zähigkeitsbereich von 1–10⁷ Poisen umfaßt und ohne Eichung, lediglich aus den Gerätedaten, die Zähigkeit zu bestimmen gestattet. Mit dem Viskositätsbereich von 7 Zehnerpotenzen ist der unmittelbare Anschluß an den Littletonpunkt und die Fadenziehmethode gegeben. Der Typus ist der eines Rotationsviskosimeters mit koaxialem Rotationsellipsoid oder (für Newtonsche Flüssigkeiten) mit koaxialem Zylinder und Halbkugel als am Torsionsfaden hängende innere Rotationskörper, deren Apparatkonstanten auf Grund der Navier-Stokesschen Grundgleichung der klassischen Hydrodynamik berechnet wurden. Äußerer Rotationskörper ist der im Ofeninnern befindliche Tiegel, der von unten her durch einen Synchronmotor angetrieben werden kann. Viskositätsvormessungen wurden an Silikonölen

im Temperaturbereich von 17–25° C ausgeführt, die mit beiden Rotationskörpern übereinstimmende Ergebnisse lieferten. Hochtemperaturmessungen wurden an wasserfreier Borsäure, an Osram-Glühlampenkolben- und Jenaer Thermometerglas durchgeführt. Vollständig entwässerte Borsäure kann gesichert als Testsubstanz angesehen werden. Als Interpolationsformel für zwischen zwei Meßwerten liegende Werte wird die Fulcher-Tammannsche Formel benutzt, die für den gesamten Meßbereich der Borsäure den Ausdruck $\log \eta = 0,296 + 1327,5/T - 455$ besitzt, mit einem mittleren Fehler von $\pm \log \eta = \pm 0,019$. Da der innere Rotationskörper genau nach Höhe und Seite justierbar ist, sind mit dieser Apparatur auch Leitfähigkeitsmessungen ausführbar.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Haase, Th. und K. Petermann-Freiberg, **Der Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf die Struktur plastischer keramischer Massen.** (Silikattechnik 7, 58, 1956.) (2 1/2 S.)

Frühere Versuche ergaben, daß die Bildsamkeit keramischer Massen von der Verformungsgeschwindigkeit abhängt, so daß schnell verformte Probekörper einen höheren Verformungsgrad ohne Ribbildung aushielten als solche mit langsamer Verformung. Die Ursache dieses Verhaltens ist die Strukturviskosität plastischer Massen, die, bei veränderlichem Geschwindigkeitsgefälle gemessen, veränderlich ist. Mit steigender Fließgeschwindigkeit ergibt sich ein starker Abfall der Viskosität. Durch Schwindungs- und Wärmeausdehnungsmessungen an langsam und schnell verformten Zylindern aus Porzellanmasse wird gezeigt, daß durch schnelle Verformung bestehende Inhomogenitäten der stranggepreßten Masse beseitigt bzw. gar nicht erst erzeugt werden, während durch langsame Verformung neue Strukturinhomogenitäten hinzukommen. Verfasser diskutieren diese Erkenntnisse hinsichtlich der keramischen Verarbeitungstechniken: Masseschlagen von Hand, Masseschlagmaschinen, Vakuumstrangpressen mit und ohne Schwinggitter.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Flörke, O. W.-Würzburg, **Struktur-anomalien bei Tridymit und Cristobalit.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. 32, 369, 1955.) (12 1/2 S.)

Mit der vorliegenden Arbeit wird die bereits von A. E. Dodd 1953 ausgesprochene Vermutung, daß der „Fels Fenner“, das bisher anerkannte Zustandsdiagramm des Einstoffsystems SiO_2 im Wanken ist, bestätigt, und somit rührt die Flörkesche Arbeit an die Grundtatsachen der Silikatchemie. Sie besagt nichts anderes, als daß die bisher als Tridymit bezeichnete SiO_2 -Modifikation nur ein theoretisch möglicher, aber bisher noch nicht gefundener oder realisierter Zustand ist. Bisher sah man im Cristobalit und Tridymit zwei voneinander verschiedene, selbständige Modifikationen, die sich durch eine definierte Folge gegenseitig um bestimmte Beträge verschobener SiO_4 -Tetraederschichten unterscheiden: Cristobalit = Dreischichtstruktur $ABCABCABC$ usw.; Tridymit = Zweischichtstruktur $AB'AB'AB'$ usw., wobei B' die entsprechende, aber um 60° um die c -Achse verdrehte B -Schicht des Cristobalites ist. (Strichindex bedeutet auch im folgenden eine verdrehte Schicht.) Verfasser weist durch Einkristall-Röntgenaufnahmen von 120 Tridymiten verschiedenster Herkunft (synthetisch und mineralisch) nach, daß diese Tridymitstruktur bei keinem der untersuchten Kri-

stalle vorliegt, und daß der Tridymit lediglich das Ergebnis von Fehlern der Cristobalitstruktur ist. Die Fehlordnung besteht darin, daß z. B. eine Dreischicht (Cristobalit)-Struktur zunächst regelmäßig gebaut ist, dann aber plötzlich in einem anderen Aufbauhythmus weitergeht, z. B. im Zweischicht (Tridymit)-Rhythmus. Ist diese Fehlordnung nur einmalig, so wird sie kaum röntgenographisch bemerkbar sein („eindimensionale Fehlordnung“). Die Fehler können aber auch periodisch wiederkehren, und die Fehlordnungsperiode kann längere Schichtenfolgen umfassen, z. B. $ABCABA'B'C'A'B'$ (wonach nunmehr die Reihenfolge normaler und verdrehter Schichten wieder von vorn beginnt). Derartige Fehlern der Tridymiten gleich. Tridymite sind also nichts anderes als strukturpolytyp gestörte Cristobalite.

Die polytypen Überstrukturen sind keine Phasen im strengen thermodynamischen Sinne. Sie gehören deshalb auch nicht in das Zustandsdiagramm. Auch die Zweischichtstruktur kann bis zum Vorliegen ihres Existenzbeweises nicht in das System aufgenommen werden. Somit bleiben als reine Formen von SiO_2 nur Quarz und Cristobalit übrig. Als Ursache der Fehlern wird die Anwesenheit von Fremdionen angenommen, die keimbildend für die Fehlern wirken. Während bei niedrigen Temperaturen und fehlenden oder feldschwachen Fremdionen lediglich die eindimensionale Fehlern zustande kommt („fehlgeordnete Cristobalite“), bilden sich bei mittleren Temperaturen und bei Gegenwart feldstarker Kationen die Überstrukturen („Tridymite“). Tatsächlich ergab die Analyse der Tridymite 0,1–1% Alkalioxyd, dessen Sitz vermutlich im Gitter ist. Dies zeigt, daß die Bildung von Tridymit in erster Linie eine Funktion der chemischen Zusammensetzung des Systems und nicht nur eine Temperaturfunktion ist, wie bisher angenommen wurde.

Starke Fehlern bedeuten Eigenschaftsänderungen, in diesem Fall z. B. Verbreiterung oder Verschiebung der Hoch-Tief-Umwandlungsbereiche. Das gleiche gilt vom Dilatometerverhalten und von den DTA-Diagrammen.

Verf. meint, daß es nicht nötig sei, den Namen „Tridymit“ zu ändern oder gar zu streichen. Er bezeichnet nach wie vor nur das, was man bisher unter Tridymit verstand, jedoch in einem anderen Sinne. Der Name Cristobalit soll den ganz oder vorwiegend aus Dreischichteinheiten bestehenden, überstrukturlosen Kristallarten vorbehalten bleiben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Albert, C. G., **Requirements of Modern Paper Clays**. Forderung der modernen Papierindustrie an ihre Ton-Rohmaterialien und an deren Verarbeitung. (Mining Eng. 7, 941–943, 1955.) (3 S.)

Feinste Blättchen der Tonminerale werden in der Papierindustrie zur Herstellung von Kunstdruckpapier verwendet. Sie legen sich flach in die Papiermasse ein und erzeugen Glanz und Glätte. Der steigende Bedarf machte ein geringeres Gewicht und mäßigeren Preis wünschenswert. Die demgemäß verbesserte Technik der Herstellung (in einem kontinuierlichen Prozeß der Bildung des Papiers und Einförmigung der Blättchen) stellt damit viel höhere Anforderungen an die Tonindustrie als

früher. Die höhere Geschwindigkeit der Maschinen macht einen viel höheren Feststoffgehalt der durchlaufenden Masse als früher, nämlich 60–70%, wünschenswert. Andererseits ist dies für die rheologischen Eigenschaften kritisch, da Tonsuspensionen u. U. eindicken („dilatante“ Systeme). Man muß also für eine möglichst niedrige Viskosität sorgen; es ist günstig, der Deckmischung thixotrope Eigenschaften zu verleihen. Die Tonindustrie muß dem gerecht werden durch geeignete Verarbeitung der natürlichen Massen. Es scheint, daß möglichst feine Kaolinteilchen $\leq 2 \mu$, die auch elektronenmikroskopisch überprüft und als meist gutisolierte, dünne Täfelchen erkannt sind, während bei $> 2 \mu$ störende Aggregationen häufig sind, dem genannten Zweck am besten dienen. Teilchenfraktionierung natürlicher Tone erhöht die thixotropiefördernde Eigenschaft des Kaolins. Auch der Trocknungsprozeß auf einen bestimmten niedrigen Feuchtigkeitsgehalt muß besonders vorsichtig gelenkt werden; Sprühtrocknung hat sich eingebürgert. – Die heimischen amerikanischen Tone (vor allem aus Georgia) sollen nach Verf. den ausländischen an sich unterlegen sein. Die früher üblichen Bleichprozesse, vor allem mit Hydrosulfiten, müssen sorgfältig überwacht sein (Wasserspülung, Test auf elektrische Leitfähigkeit des Wassers). Die Tonindustrie soll mit ihren Methoden Schritt gehalten haben mit den Anforderungen der Papierindustrie. Mehr als 50% der Gesamtmenge abgebauter Tone werden dort verbraucht.

H. Seifert (Münster i. W.)

Dietzel, A. und H. Wickert-Würzburg, **Der Verlauf der Glasigkeit im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$** . (Glastechn. Ber. 29, 1, 1956.) (4 S.)

Im Bereich von 0–42 Mol-% Na_2O wurde die Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt, wobei sich ergab, daß der Verlauf der Glasigkeit den früheren theoretischen Voraussagen von A. Dietzel (Glastechn. Ber. 22, 212, 1948) weitgehend entspricht. Sie ist für eine Disilikatschmelze wesentlich besser als für eine Metasilikatschmelze, am besten für die Schmelze der eutektischen Zusammensetzung zwischen SiO_2 und Disilikat. Schmelzen mit sehr geringem Na_2O -Gehalt (bis 0,5 Mol%) besitzen ein sehr starkes Entglasungsvermögen, wofür die Lockerung des Netzwerkes durch kleine Alkalimengen verantwortlich gemacht wird. Zwischen 0,5 und etwa 12 Mol% Na_2O bleibt die Glasigkeit nahezu konstant und steigt dann wieder langsam an. Der bei der Entglasung entstandene Cristobalit zeigt ein Umwandlungsverhalten, das etwa der Regel entspricht: Je höher seine Entstehungstemperatur und je alkalischer die Schmelze, um so höher liegt die α - β -Umwandlung.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Harkort, D. und R. Herrmann-Frankfurt (Main), **Untersuchungen an feinkeramischen Gießmassen**. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 33, 18, 1956.) (6³/₄ S.)

In dieser Arbeit finden sich einige Angaben über die Messung der Thixotropie (T) von keramischen Schlickern und deren (T)-verhalten bei bestimmten Elektrolytzusätzen, die von allgemeiner Bedeutung sind. Der (T)-effekt kann durch Erschütterungen aufgehoben werden. Läßt man eine bestimmte Menge Schlicker auf einer Ebene bestimmter Neigung ablaufen, so erhält man eine dem Schlicker eigene Ablaufzeit (z) bzw. Ablaufweg (w). Beide

werden erhöht, wenn die Ebene vibriert. Der Unterschied aus beiden Werten ergibt ein Maß für (T). Versuche mit Newtonschen Flüssigkeiten, die keine (T) aufweisen, zeigen gleiche Werte für z mit und ohne Vibration. Auf dieser Grundlage wurde eine Apparatur entwickelt. Der (T)-wert in % ist dann $(1 - z \text{ mit Vibration} / z \text{ ohne Vibration}) \cdot 100$. Die (T) ist temperaturabhängig und steigt für einen keramischen Schlicker z. B. zwischen 22° und 30° um 20%, während die Auslaufviskosität um 12 sec fiel. Die (T) ist ebenfalls veränderlich durch gewisse Elektrolytzusätze, wobei, wie bekannt, Soda die höchsten, Wasserglas die geringsten (T)-grade keramischer Massen ergibt. Die Einwirkung der so gelenkten (T)-grade auf die Struktur des keramischen Scherbens wird beschrieben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Deeg, E.-Veitshöchheim, **Das elastisch-plastische Verhalten eines Hartporzellans, untersucht von der feuchten Masse bis zum fertig gebrannten Stück**. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 33, 1, 1956.) ($6\frac{1}{2}$ S.)

Beobachtungen ergaben, daß plastische Massen sich auch elastisch verhalten. Ist E der elastische Modul des Hookeschen Gesetzes und η die Verlustzahl, durch die die bei einer periodischen Verformung auftretenden irreversiblen Anteile (Relaxationsverhalten und plastisches Fließen) erfaßt werden, so ist der dynamische (komplexe) Elastizitätsmodul $E' = E(1 + i\eta)$, wobei $i = \sqrt{-1}$ ist. Methodisch wird nach dem Verfahren von F. Förster (Z. Metallkde 29, 109, 1937) gearbeitet, indem der Probestab Schwingungsfrequenzen der Größenordnung von 10^2 sec^{-1} ausgesetzt wird. Bei einer Hartporzellanmasse mit etwa 27% H_2O -Gehalt ergab sich für $E = 6 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$. Die mit steigender Temperatur vor sich gehenden Reaktionen machen sich entweder in E oder in η oder in beiden zugleich durch auffallende Anomalien in der Abhängigkeit dieser Größen von der Brenntemperatur bemerkbar; so z. B. Entfernung des adsorbierten Wassers, der Zerfall der Oktaeder- und der SiO_4 -Schicht des Kaolinites, die Quarzumwandlung usw., so daß, wie das Beispiel des Kaolinitzerfalles zeigt, die Messung von η auch zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit von Reaktionen im festen Zustande verwendet werden kann.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hofmann, U.-Darmstadt, **Aus der Chemie der hochquellfähigen Tone (Bentonite)**. (Angew. Ch. 68, 53, 1956.) ($8\frac{1}{2}$ S.) (Plenarvortrag anlässlich der GDCh-Vortragstagung am 15. 5. 1955 in Frankfurt a. M.)

Die Arbeit stellt eine Zusammenfassung meist bekannter und mehrfach beschriebener Eigenschaften der montmorillonithaltigen Tone dar. Sie gliedert sich in die Kapitel: Kristallstruktur des Montmorillonites und Art der Bindung der austauschfähigen Kationen; Strukturformeln einiger Montmorillonit-Mineralien; aufgeblätterter Vermiculit als Isoliermittel; Reaktionen im Innern der Schichtkristalle; Eiweißbindung durch Batavit und Montmorillonit; Einfluß der austauschfähigen Kationen auf Gitteränderung und innerkristalline Quellung; Aufteilung der Montmorillonit-Kristalle durch innerkristalline Quellung; Bedeutung der Aufteilung der Kristalle durch innerkristalline Quellung für die technische Anwendung der Bentonite.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Huber, K.-Bern, **Anodic Formation of Coatings on Magnesium, Zinc and Cadmium** (Anodische Bildung von Deckschichten auf Magnesium, Zink und Cadmium). (J. Electrochem. Soc. 100, 376, 1953.) (7 S.)

Über neuere Untersuchungen betr. anodisch gebildete Deckschichten auf Magnesium, Zink und Cadmium in Lösungen von Natronlauge und Natriumcarbonat wird ein zusammenfassender Bericht gegeben. Das Wachsen der Deckschichten wurde mittels Röntgenstrahlen, Elektronenbeugung und Elektronenmikroskop untersucht. Es wurde gefunden, daß als anfängliches Produkt Metalloxyde gebildet werden. Je nach der relativen Größe des Löslichkeitsproduktes bleiben die Deckschichten in der Oxydform oder werden in die diesbezüglichen Hydroxyde oder Carbonate überführt. Die Halbleitereigenschaften der anfänglich gebildeten Deckschichten sind kennzeichnend für das elektrochemische Verhalten der Elektroden.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H.-Bad Schandau und R. Rengshausen-Wien, **Neuere Rostschutz-Spritzmetallisierungen in Österreich**. (Metall 9, 487, 1955.) ($1\frac{1}{2}$ S.)

Nach einer einleitenden Begründung der Nützlichkeit der Spritzverzinkung und Spritzaluminierung für den Rostschutz von Eisen und Stahl werden in Österreich ausgeführte Arbeiten jüngerer Datums beschrieben.

F. Peters (Hagen)

Elze, J.-Berlin-Dahlem, **Materialprüfung in der Galvanotechnik**. (Metall 9, 458, 1955.) (8 S.)

Behandelt wird die Bestimmung der Schichtdicke, der Rauigkeit, des Glänzens, der Porigkeit, der Härte, der inneren mechanischen Spannungen, des Fremdstoffgehaltes, der elektrischen Eigenschaften metallischer Überzüge und die Grobporigkeit und die Schichtdicke von anodisch erzeugten Oxydüberzügen auf Aluminium und Aluminium-Knetlegierungen.

F. Peters (Hagen)

Leich, K.-Stuttgart, **Die Oberflächenbehandlung in der Elektroindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Fernmeldetechnik**. (Metall 9, 478, 1955.) ($4\frac{1}{2}$ S.)

Behandelt werden metallische Überzüge, d. h. Nickel-, Zink-, Cadmium-, Kupfer-, Brom-, Zinn-, Aluminium- Edelmetall-Überzüge auf Metall, Metallüberzüge auf Nichtleitern, anorganische nichtmetallische Überzüge, z. B. chemisch erzeugte oxydische Überzüge, Phosphat-Überzüge, Chromatüberzüge, anodische Oxydschichten und schließlich organische Überzüge, z. B. Öl- und Fettüberzüge sowie Lacküberzüge.

F. Peters (Hagen)

Brüche, E. und H. Poppa-Mosbach, **Das Elektronenmikroskop und die geglänzte Metalloberfläche**. (Metalloberfläche A 9, 129, 1953.) ($5\frac{1}{2}$ S.)

Nach Beschreibung der Aufgabe und der Methodik der Elektronenmikroskopie wird auf die elektronenmikroskopische Oberflächenabbildung eingegangen. Als Beispiel für die Anwendung des Elektronenmikroskops werden Aufnahmen von geglänzten Metallen gezeigt.

F. Peters (Hagen)

Krause, R.-Stuttgart, **Eigenschaften mechanisch bearbeiteter metallischer Oberflächen.** (Metall-oberfläche A 9, 135, 1955.) (4½ S.)

Über das Verhalten von mechanisch bearbeiteten Oberflächen wird ein Überblick gegeben. Dabei wird gezeigt, daß sich besonders die Elektronenmikroskopie sowie die Elektronenbeugung eignen, um in den Feinbau mechanisch bearbeiteter Metalloberflächen einzudringen. Die Untersuchungen ergaben, daß vor allem der mechanische Polierprozeß eine andere Oberflächenstruktur als z. B. die spanabhebende Bearbeitung erzeugte. Die mechanische Poliervorgang ist ein wichtiger Faktor bei allen Einlaufvorgängen, z. B. bei Gleitlagern, Kolben und Zylindern. Die Elektronenbeugungsdiagramme zeigen bei Reflexion der Elektronenstrahlen an mechanisch polierten Metalloberflächen mehrere ausgeprägte, verwaschene Interferenzmaxima, die sich nicht durch Flüssigkeitsinterferenzen erklären lassen und auch nicht mit der festen amorphen Modifikation von Metallen identisch sind.

F. Peters (Hagen)

Bablick, H., F. Götzl und E. Nell-Wien, **Die Rauigkeit verschiedener vorbehandelter Oberflächen und ihre Bedeutung für das Feuerverzinken.** (Metalloberfläche A 9, 69, 1955.) (2½ S.)

Untersucht wurde die Rauigkeit von Eisenoberflächen nach unterschiedlicher Vorbereitung. Zur Messung wurde eine Forster-Leitz-Apparatur verwendet.

F. Peters (Hagen)

Fischer, H.-Karlsruhe, **Inhibitoren der Korrosion.** (Z. Metallkde 46, 350, 1955.) (8 S.)

Nach einer Definition der Inhibition und der Inhibitoren werden die verschiedenen Arten von Inhibition und Inhibitoren sowie der Mechanismus der Inhibition bei den verschiedenen Korrosionsvorgängen beschrieben. Außerdem werden die Möglichkeiten zum Nachweis einer Inhibition der Metallkorrosion und die Einflußgröße der Inhibition besprochen.

F. Peters (Hagen)

Gautschi, R. und B. Marincek-Zürich, **Oberflächenspannung des mit Cer behandelten Gußeisens.** (Gießerei 42, 121, 1955.) (3 S.)

Verschiedene Gußeisenschmelzen wurden, um deren Graphit in der Kugelform zu erhalten, mit Cer behandelt. Vor und nach der Behandlung wurde die Oberflächenspannung nach der Kapillardpressionsmethode gemessen.

Nach der Behandlung konnte in allen Fällen eine Zunahme der Oberflächenspannung festgestellt werden, die im günstigsten Falle etwa 50% beträgt. Der Zunahme der Oberflächenspannung entspricht eine Abnahme des Schwefelgehaltes. Die Oberflächenspannungsmessungen sind nur unter peinlichster Beachtung bestimmter Voraussetzungen reproduzierbar, wobei die Streuung dann etwa $\pm 5\%$ beträgt. Daher kann angenommen werden, daß die Oberflächenspannung sehr genau die kleinsten Veränderungen der Gußeisenschmelze widerspiegelt.

F. Peters (Hagen)

Spiegel, H.-Königswinter, **Untersuchungen zur Messung der Plastizität nicht verdichteten Formsand.** (Gießerei 42, 686, 1955.) (6 S.)

Auf Grund umfangreicher Versuche wurde gezeigt, daß mit Hilfe des Plastografen die plastischen Eigenschaften der Formsande durch Messen der Knetarbeit ermittelt werden können.

F. Peters (Hagen)

Pleines, E. W.-Frankfurt a. M., **Über neuzeitliche Metallklebverbindungen und ihre Festigkeit.** (Z. Metallkde 46, 160, 1955.) (12 S.)

Behandelt werden die Bedeutung der Klebverbindungen bei hochfesten Leichtmetallkonstruktionen, die Anforderungen an die Klebmittel, die Grundsätze der Klebtechnik, die Festigkeit von geklebten Leichtmetallverbindungen und das Verhalten ganzer Bauteile unter statischer Last und Dauerlast sowie unter Einwirkung von Wärme und Kälte.

F. Peters (Hagen)

Breidenfeld, J.-Ruprechtsstegen a. d. Pegnitz, **Metallpulver und Sinterwerkstoffe in der modernen Technik.** (Metall 10, 104, 1956.) (2½ S.)

Gedrängte Übersicht über die vielfältigen technischen Verwendungsmöglichkeiten.

F. Peters (Hagen)

Keller, F., M. S. Hunter und A. L. Robinson-New Kensington, Pennsylvania, **Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium** (Strukturelle Eigenschaften von Oxydschichten auf Aluminium). (J. Electrochem. Soc. 100, 411, 1953.) (8½ S.)

Die strukturellen Eigenschaften von porösen, anodisch erzeugten Oxydschichten auf Aluminium wurden mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Diese Überzüge bestehen aus dicht gepackten Oxydzellen von vorzugsweise hexagonaler Gestalt, deren jede eine einzelne Pore enthält. Die Porengröße hängt von dem Elektrolyt ab und ist unabhängig von der Formationsspannung. Die Dicke der Schicht ist dagegen in erster Linie eine Funktion der Formationsspannung und ist nur in geringem Ausmaß durch die Art des verwendeten Elektrolyten bestimmt. Die Ausmaße von anodischen Deckschichten, die in Schwefelsäure-, Oxalsäure-, Chromsäure- und Phosphorsäure-Elektrolyt hergestellt wurden, werden mitgeteilt, und Formeln werden abgeleitet, um die Zellengröße und das Porenvolumen dieser Überzüge abzuschätzen.

F. Peters (Hagen)

Brenner, R. und A. Vidmajer-Hanau, **Über die Rosin-Rammlersche Verteilung der Korngrößen in Mahlpulvern.** (Metall 9, 395, 1955.) (9 S.)

Im rechnerischen Teil der Arbeit werden zunächst die Verteilungsfunktionen einer Reihe von Teilcheneigenschaften für Rosin-Rammlersche Pulverstrukturen abgeleitet. Gezeigt wird, wie man bei Kenntnis der experimentell leicht zu bestimmenden Verteilungsparameter n und F für verschiedene Teilcheneigenschaften sofort die Verteilungsmaxima ermitteln kann.

Für die häufig interessierenden Summengrößen und Mittelwerte der Teilcheneigenschaften als auch für die Ermittlung der speziellen Eigenschaften einer bestimmten Fraktion bzw. die Auffindung einer Fraktion mit einer bestimmten Teilcheneigenschaft werden Ableitungen gegeben.

In der Diskussion dieser Resultate wird der Geltungsbereich des Gesetzes von Rosin und Rammler insbesondere bezüglich der Verhältnisse bei den kleinsten Teilchen eines dispersen Systems erör-

tert. Die Bedeutung der Verteilungsparameter wird kurz beschrieben und auf die Abhängigkeit der Lage und Größe der Verteilungsmaxima von diesen Parametern näher eingegangen.

In einer theoretischen Betrachtung des Rosin-Rammerschen Mahlprozesses wird nachgewiesen, daß das Gesetz von Rosin und Rammner aus dem elementaren Bruchgesetz nur allein auf Grund der formalen Analogie beider Gesetzmäßigkeiten nicht theoretisch herleitbar ist. Außerdem wird gezeigt, daß aus dem Verhalten des Verteilungsparameters n im Verlauf der Mahlung geschlossen werden kann, ob die Mahlanordnung nur zerkleinernd wirkt oder auch Sintervorgänge auftreten.

F. Peters (Hagen)

Keil, A.-Pforzheim, **Leitfähigkeitsmessungen an galvanisch erzeugten Metallfolien.** (Metalloberfläche A 9, 81, 1955.) (4 S.)

Die Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit galvanisch abgeschiedener, dünner Metallschichten parallel zu ihrer Oberfläche ist für viele Fragen von Bedeutung. Es wird über einige Versuche berichtet, diese mit Hilfe eines Wirbelstromprüfgerätes zu messen und in Vergleich zur bekannten Leitfähigkeit massiver Metalle zu setzen. Bei Gold wurde rund die Hälfte der normalen Leitfähigkeit gemessen. Bei Silberniederschlägen lagen die Werte zwischen 50 und 90%, können jedoch, sofern Härtezusätze im Bade enthalten sind, auf 10% absinken. Am ungünstigsten für die rein abgeschiedenen Metalle liegen die Verhältnisse beim Rhodium, bei dem nur 25% der normalen Leitfähigkeit erreicht wurde.

F. Peters (Hagen)

Haeßner, F. und K. Lücke-Göttingen, **Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit bei der Rekristallisation von Reinaluminium.** (Z. Metallkde 46, 110, 1955.) (9 S.)

Im Temperaturbereich von 520–350° wurde der isotherme Verlauf der primären Rekristallisation an dünnen Drähten (0,33 mm Durchm.) von Reinaluminium (99,71% Al) verfolgt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ergab sich als zeitunabhängig. Sie ist für die einzelnen Körner verschieden. Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit folgt dem Gesetz

$$G = G_0 \exp(-Q_G/RT).$$

Für 4,6% Dehnung beispielsweise wurde gemessen $G_0 = 6 \cdot 10^{12}$ cm/sec, $Q_G = 54000$ cal/Mol.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist zeitabhängig. Bei 390° nahm sie mit wachsender Glühzeit zu, während ihr Verhalten bei tieferen Temperaturen von 370 und 350° umgekehrt war. Diese Änderung des Charakters der Keimbildungskurven mit der Temperatur konnte durch einen geeigneten Ansatz beschrieben werden.

Die Ergebnisse über Wachstums- und Keimbildungsgeschwindigkeit ermöglichen ein Verständnis der experimentell ermittelten Korngrößenverteilung.

F. Peters (Hagen)

Feitknecht, W.-Bern, **Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung im Dienste der Korrosionsforschung.** (Umschau 55, 556, 1955.) (2½ S.)

Feste Korrosionsprodukte beeinflussen den Ablauf der Korrosion sehr stark. Dichte festhaftende Schichten, z. B. eine festhaftende Schicht von Eisenoxyd auf Eisen oder von Zinkoxyd auf Zink, vermögen einen Angriff zu unterbinden, während

lockere Korrosionsprodukte, z. B. Rost beim Eisen oder „weißer Rost“ beim Zink, die Korrosion fördern. Ob die festen Korrosionsprodukte vor Korrosion schützen oder die Korrosion fördern, hängt von ihrer chemischen Natur und physikalischen Beschaffenheit ab. Daher ist es von Interesse, die bei der Korrosion entstehenden Verbindungen in kleinsten Mengen zu erkennen und ihre Struktur und Ausbildungsform festzustellen. Hierzu eignen sich die Elektronenmikroskopie und die Elektronenbeugung. Dieses wird an einigen Versuchen über die Korrosion von Zink in Natriumchloridlösung erläutert.

F. Peters (Hagen)

Meiswinkel, H. und V. Soult-Neuwied, **Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Oxydschichten auf Eisen, als Schutz gegen Korrosion und als Haftunterlage für Farbanstriche.** (Metalloberfläche A 9, 180, 1955.) (7 S.)

Untersucht wurde die Möglichkeit, Eisenwerkstoffe im Rahmen der hittemännischen Produktion mit Schutzschichten zu überziehen, die eine begrenzte Korrosionsbeständigkeit aufweisen, haftfest sind und bei späteren Lackierungen als Grundierung geeignet sind. Vor allen Dingen war an den Schutz von Konservenblech gedacht. Die Versuche zielen darauf ab, bei möglichst kurzer Behandlungsdauer Oxydschichten mit den genannten Eigenschaften zu erzeugen. Hierbei wurden die Oxydationsverhältnisse verschiedener Gase und Gasmischungen in Abhängigkeit von Stahlqualität und Oberflächenbeschaffenheit festgestellt und die erzeugten Schichten auf ihre Lackierbarkeit untersucht. Es wurde festgestellt, daß nur dünnste Schichten den Anforderungen genügen, daß sie jedoch den Nachteil hatten, im unlackierten Zustand zu porös zu sein, um noch ausreichenden Schutz gegen atmosphärische Angriffe zu geben. Bei Versuchen mit wäßrigen Lösungen konnten gute, lackierbare Oxydschichten hergestellt werden, die im unlackierten Zustand jedoch nicht beständig waren. Mit reinem Natriumalkali wurden lackierfähige und verformbare Schutzschichten erhalten, zu deren betrieblicher Herstellung jedoch noch einige Schwierigkeiten zu beseitigen sind.

F. Peters (Hagen)

Wiegand, H.-Darmstadt, **Einige Bemerkungen zur Frage des Zustandes und der Behandlung metallischer Oberflächen.** (Metalloberfläche A 9, 50, 1955.) (4 S.)

Eingegangen wird auf Fragen der Feuerverzinkung, der Benetzbarkeit metallischer Oberflächen beim Reinigen und bei der Behandlung in Metallschmelzen, der Wasserstoffaufnahme in galvanischen Bädern und bei der Beizbehandlung. Weiterhin werden Diffusionsvorgänge an der Oberfläche und in Werkstoffen selbst, die Erzeugung von Passivschichten auf Metalloberflächen und die Beschaffenheit bei spanender und spanloser Formung von metallischen Oberflächen erörtert.

F. Peters (Hagen)

Schmid, G.-Köln und H. Spahn-Stuttgart, **Über das chemische Glänzen von Messing und Neusilber. III. Zur Chemie des Glänzungsvorganges.** (Z. Metallkde 46, 128, 1955.) (9 S.)

Untersucht werden die stofflichen Veränderungen, die beim Glänzungsvorgang eintreten. Insbesondere wurde hierbei der Bildung der salpetrigen Säure und der nitrosen Gase Beachtung ge-

schenkt. Vereint mit weiteren Versuchsergebnissen, die bei Aktivitäts-, Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen an Glänzbädern gewonnen wurden, ergibt sich, daß die Glänzwirkung wahrscheinlich durch das Zusammenspiel einer Reihe von Faktoren zustandekommt. Die starke Erhöhung der Viskosität der Bäder durch gelöste Metallionen erzeugt zunächst in Metallnähe einen Viskositätsgradienten, der seinerseits einen übernormal großen Konzentrationsgradienten der zu- und abdiffundierenden Substanzen hervorruft. Das bedeutet bevorzugten Abbau der Erhebungen auf der Metalloberfläche, würde aber allein wohl kaum ausreichen, um diese so weit einzuebnen, daß Glanz auftritt. Entscheidend kommt vielmehr der weitere Gradient der autokatalytischen Rückbildung der salpetrigen Säure und vor allem der Gradient der Autoinhibition des Auflösungsvorganges durch die gelösten Metallionen in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche hinzu.

F. Peters (Hagen)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Koch, E.-Darmstadt, **Verwendung von Viskositätsindex- und Stockpunkt-Verbesserern.** (Erdöl u. Kohle 8, 793, 1955.) (3/4 S.)

Damit das für das Anlaufen eines Lagers im kalten Zustand benötigte Drehmoment möglichst klein wird, und um im Lager Verhältnisse zu haben, die sich bei zufällig auftretenden vorübergehenden Erhöhungen der Betriebstemperatur möglichst wenig ändern, muß man Schmiermittel wählen, deren Viskositäten möglichst wenig von der Temperatur abhängen. Man kann nun die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit eines Öles verringern, indem man ihm geringe Mengen von hochpolymeren Stoffen zusetzt, die langgestreckte Moleküle besitzen. Durch eine solche Zugabe wird die Viskosität eines Öles im allgemeinen erhöht, was bei der Auswahl des geeigneten Öles berücksichtigt werden muß. Die Verringerung der V.T.-Abhängigkeit kommt dabei dadurch zustande, daß die durch den hochpolymeren Stoff bewirkte Viskositäts-erhöhung bei niedrigeren Temperaturen geringer ist als bei höheren. Solange das Öl kalt ist, wird nämlich der hochpolymere Stoff nur wenig gelöst, seine Makromoleküle bleiben verknäult und ergeben daher eine geringere Viskositäts-erhöhung als bei höheren Temperaturen, bei denen sich die Moleküle infolge der geringeren Viskosität des Öles strecken können. Je größer der Unterschied der Löslichkeiten des zugesetzten Stoffes im Öl bei tiefen und höheren Temperaturen ist, um so besser ist auch seine Wirkung. Als solche Zusätze eignen sich die Ester der Polymethacrylsäure. Man hat es durch Wahl des zur Esterherstellung verwandten Alkohols in der Hand, die passenden Löslichkeiten im Öl zu erhalten und die gewünschte Wirkung des Zusatzes zu erzielen. Je länger die fadenförmigen Moleküle des Zusatzes sind, um so größer sollte seine Wirkung sein. Es hat aber keinen Sinn, allzu lange Moleküle zu verwenden, da die Tendenz ihrer Zerlegung in kleinere Bruchstücke durch die im Schmierfilm vorhandenen hohen Scherkräfte mit der Moleküllänge wächst. Die sogenannte Scherempfindlichkeit kann in einer von Wood angegebenen Apparatur festgestellt werden, in der die Viskositäten vor und nach dem Durchgang durch eine Zone mit großen Scherkräften bestimmt wird.

Bei paraffinhaltigen Ölen können Zusätze von Polymethacrylaten auch zur Erniedrigung des Stockpunktes verwandt werden. Dazu ist es notwendig, daß der Zusatz bei derselben Temperatur ausgeschieden wird wie das Paraffin. Durch die Anwesenheit der Polymethacrylatmoleküle wird zwar die Menge des ausgeschiedenen Paraffins nicht geändert, wohl aber die Form der sich bildenden Kristalle. An Stelle von spitzen Kristallen und dünnen Blättchen entstehen das Fließen weniger behindernde, mehr gedrungene Kristalle.

U. Rost (Göttingen)

Umstätter, H.-Berlin, **Zur Frage des Viskosität-Temperatur (V.T.)-Verhaltens von Schmierölen.** (Erdöl u. Kohle 8, 791, 1955.) (2 1/3 S.)

Den Maschinenbauer interessiert die Stärke der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Schmiermittel. Ein Maß dafür stellt die relative Viskositätsänderung pro Grad dar. Nach der Umstätterschen Interpolationsformel $\ln(\eta/\eta_0) = a + b \ln T$ ergibt sich hierfür der Ausdruck $d \ln(\eta/\eta_0)/dT = b \sqrt{\ln(\eta/\eta_0)^2 + 1}/T$, wobei b die Steilheit der V.T.-Kurve im Umstätter-Diagramm, T die absolute Temperatur und η die Viskosität bei dieser Temperatur bedeuten. Die vorliegende Arbeit enthält nun Tabellen und Diagramme für verschiedene Werte von T , aus denen sich der Betrag der relativen Viskositätsänderung pro Grad für verschiedene Werte von η und Beträge von b leicht ablesen läßt.

U. Rost (Göttingen)

Chreznowicz, S., Z. Lasocki, A. Nowakowski, J. Tomaszewski u. S. Wesolowska-Lodz, **Oleje metylosilikonowe o niskich temperaturach krzepniecia** (Methylsilikonöle mit niedrigem Gefrierpunkt). (Chemia 3, 45, 1955.) (16 S.)

Vergleich einer Reihe verzweigter Methylpolysiloxane mit linearen DC-200 Silikonölen, wobei etwa um 70° niedrigere Stockpunkte beobachtet wurden.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Weiss, F.-München, **Schmierung und Oberflächenbehandlung mit reinstem Molybdändisulfid.** (Werkstoffe u. Korros. 6, 250, 1955.) (4 S.)

Reinheits- und Zerteilungsgrad sind wesentliche Kriterien der Wirksamkeit bei extremen Beanspruchungen. Die Schmierwirkung wird durch den lamellaren Aufbau der gitterförmigen Kristalle bestimmt, die eine hohe chemische und thermische Stabilität besitzen. Festhaftende Molybdändisulfid-Überzüge werden durch Verwendung verschiedener Träger hergestellt. In vielen Fällen hat ein Einarbeiten des Molybdändisulfidpulvers in die Werkstoffe, z. B. Sintermetalle und Kunststoffe usw., eine Herabsetzung des Reibungskoeffizienten und Verminderung des Verschleißes zur Folge. Die eigentlichen Einsatzgebiete des neuen Schmierstoffes liegen vor allem auf dem Gebiete der Ganz- bzw. Teilschmierung dort, wo infolge extremer Bedingungen die üblichen Schmiermittel auf Öl- und Fettbasis nicht voll befriedigen können.

F. Peters (Hagen)

Cornet, I. und W. E. Nero-Berkeley, **Emulsified Fuels in Compression Ignition Engines** (Emulgierte Kraftstoffe in Kompressions-Verbrennungsmaschinen). (Ind. Eng. Chem. 47, 2133, 1955.) (8 S.)

Es wird untersucht, inwieweit in Dieseldieselkraftstoff emulgiertes Wasser die Leistung des Dieseldieselkraftstoffes verbessert.

motors beeinflusst. Das zur Untersuchung herangezogene Modell, ein serienmäßiger General Motors 2-71-Diesel, arbeitet noch zufriedenstellend mit Dieseldienststoff-Wassergemischen, die über 30% Wasser enthalten, wobei Kraftstoffverbrauch und Exhaustionstemperatur vom Wassergehalt abhängen. Abhängig vom Motorentyp, den Abmessungen der Verbrennungskammer, dem Einspritzdruck und der Arbeitstemperatur ist der Einfluß des emulgierten Wassers auf die Leistung verschieden groß. Wasserlösliche Zusätze, wie NH_4NO_3 in 5n-Konzentration, bewirken eine Leistungssteigerung, und als weiterer Vorteil dieser Emulsionen wird die verringerte Qualmbildung und Rußabscheidung genannt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Sherill, J. G. und W. C. White-Natick, Mass., **Preliminary Report on a Rapid Method of Evaluating Detergency by Means of an Ultrasonic Transducer** (Vorläufiger Bericht über eine Schnellmethode zur Bewertung des Waschvermögens mit Hilfe eines Ultraschallübertragers). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **33**, 23, 1956.) (5 $\frac{1}{3}$ S.)

Künstlich angeschnitztes, in die zu prüfende Waschmittellösung eingetauchtes Textilmaterial wird der Wirkung von Ultraschall mit bekannter Leistung für eine bestimmte Zeit ausgesetzt. Die hierdurch erzielte Schmutzentfernung dient zur Beurteilung des Waschvermögens der Waschmittellösung. Einige Versuche mit Alkylarylsulfonaten und mit Seife werden beschrieben. Aus den Ergebnissen wird die Energie, die für ein bestimmtes relatives Maß der Schmutzablösung notwendig ist, in Abhängigkeit von der Art und Konzentration des Waschmittels berechnet. Gegenüber den sonst üblichen Waschtesten bietet diese Methode eine beträchtliche Zeitersparnis.

H. Lange (Düsseldorf)

Markiewicz, W. u. S. Bartkowiec-Lodz, **Badanie niektórych własności Saponolu alfa** (Bestimmung der Eigenschaften von α -Saponol). (Chemia **6**, 59, 1955.) (12 S.)

Das Wasch- und Netzvermögen von α -Saponol sowie dessen Schutzeigenschaften wurden mit Hilfe künstlicher Anschmutzungen bestimmt.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Gaudin, A. M. und D. W. Fuerstenau, **Quartz Flotation with Cationic Collectors** (Zur Theorie der Quarzflotation mit kationischen Kollektoren). (Mining Eng. **7**, 958—962, 1955.) (5 S.)

Messungen des ζ -Potentials von Quarzoberflächen in Lösungen von Dodecylammoniumazetat bei verschiedenen pH-Werten – Meßmethode wurde von den Verf. früher beschrieben – zeigten im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-5} bis 10^{-4} Mol/l eine starke Änderung von negativen zu positiven Werten. Dies wird gedeutet als eine spezifische

Kationenadsorption (als Aminium-Ion). Der weitere Kurvenverlauf läßt eine zweite pH-abhängige Änderung bei einer kritischen Konzentration in der elektrischen Doppelschicht erkennen. Dies soll einer der assoziativen Mizellbildung in den Lösungen analogen Agglomeration, „Hemazellen“bildung genannt, entsprechen. Die schematischen Bilder der Struktur der Schicht weisen darauf hin, daß die Erscheinung die Herausbildung eines quasi starren monomolekularen Films üblicher Auffassung bedeutet. Mehrschichtenadsorption kann sich anschließend aufbauen. Die hydrophobe Eigenschaft des monomolekularen Films in ihrer Bedeutung für weitere Teilabläufe in Flotationssystemen (koopezierende Kollektoren, nichtionisierte Anteile) wird kurz diskutiert.

H. Seifert (Münster i. W.)

20. Sonstiges

Benzing, R. J. und J. E. Myers-Lafayette, **Low Frequency Bubble Formation at Horizontal Circular Orifices** (Über die Blasenbildung bei langsamem Gasaustritt aus runden Öffnungen). (Ind. Eng. Chem. **47**, 2087, 1955.) (4 S.)

Während bei raschem Gasaustritt aus horizontal eintauchenden Mündungen die Gasblasen sich mit wachsender Gasgeschwindigkeit vergrößern (dynamischer Bereich), ist bei langsamem Austritt (statischer Bereich) das Volumen der Blasen konstant. Die physikalischen Eigenschaften des Gases und die Viskosität der Flüssigkeit haben keinen Einfluß auf die Größe der Gasblasen. Oberflächenaktive Substanzen sind nur in Konzentrationen wirksam, die eine rasche Diffusion der oberflächenaktiven Moleküle an die Grenzfläche ermöglichen. Das Verhältnis des Gasblasenvolumens zum Durchmesser der Austrittsöffnung wächst ein wenig mit zunehmendem Durchmesser.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Joshi, B. N. u. J. P. Varma-Poona, **Castor Seed Proteins and Their Viscosities** (Das Protein des Rizinus-Samens und seine Viskosität). (J. Am. Oil Chem. Soc. **32**, 553, 1955.) (2 $\frac{1}{2}$ S.)

Bei der Ölextraktion aus Rizinus-Samen werden die Proteine größtenteils denaturiert. Zur Gewinnung einwandfreier Präparate muß das Eiweiß des fein gemahlenden Rizinus-Samens vor der Ölextraktion mit NaCl-Lösung oder verdünnter Natronlauge peptisiert werden, worauf es mit Essigsäure, Salzsäure, SO_2 oder Alkohol ausgefällt werden kann. Die verschiedenen Fällungsmittel werden verglichen hinsichtlich der Ausbeute, des Stickstoff- und Aschengehaltes und der Farbe des Produktes. Die besten Ergebnisse werden erzielt mit (0,2n NaOH) als Peptisator und SO_2 als Fällungsmittel.

Die so gewonnenen Proteine zeigen bei Viskositätsmessungen im Ostwald-Viskosimeter ein dem Casein überraschend ähnliches Verhalten und könnten in verschiedenen Industriezweigen als Ersatz für Casein verwendet werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.

Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35

Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:

Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.

Berichte, Sammelreferate und Referate an:

Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.

Patentberichte an:

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.

Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.

75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.

Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.

Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.

Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.

Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturkosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76**, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19 383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46 626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

LIB. 20 1956
FILED IN STAMPS

THE FARADAY SOCIETY

A General Discussion on

The Physical Chemistry of Processes at High Pressures

will be held at

The University of Glasgow from the
20th-21st Sept., 1956

The Discussion will be confined to the
physicochemical processes at high pres-
sures at both low and high tempera-
tures and will be sub-divided into the
following sections:—

I. Theoretical.

*II. Equations of State,
Physical Properties and Thermo-
dynamic Transformations.*

*III. Chemical Reactions and Trans-
formations.*

*IV. Detonation and Other Compression
Wave Phenomena.*

Full particulars regarding application for accommodation and preprints will be
issued in due course. The Faraday Society, 6 Gray's Inn Square, London, W.C. 1.